

**Der Einfluss von Molekülstruktur und Matrix
auf die Emissionseigenschaften
phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe
für OLED-Anwendungen**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
– Chemie und Pharmazie –
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Andreas Rausch
aus Haiming

2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 16.12.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 04.02.2011

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Hartmut Yersin am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg.

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Nikolaus Korber, Vorsitzender
Prof. Dr. Hartmut Yersin, Erster Gutachter
Prof. Dr. Bernhard Dick, Zweiter Gutachter
Prof. Dr. Alfons Penzkofer

Dank gebührt...

...in besonderer Weise meinem Betreuer Prof. Dr. Hartmut Yersin für die zahlreichen und stets hilfreichen Diskussionen und sein intensives Interesse am Fortschritt dieser Arbeit, aber auch für große wissenschaftliche Freiheit und die Möglichkeit, eigene Ideen in die Forschung einzubringen und umzusetzen.

...Prof. Dr. Bernhard Dick für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl zu arbeiten, für die Bereitstellung der für die Forschung benötigten Infrastruktur sowie für hilfreiche Diskussionen während der Lehrstuhlseminare.

...Prof. Dr. Mark E. Thompson und Dr. Peter Djurovich (University of Southern California, Los Angeles) für die Bereitstellung mehrerer im Rahmen dieser Arbeit untersuchter Substanzen, ihre Gastfreundschaft und wertvolle Diskussionen während eines Forschungsaufenthaltes an der USC sowie für die gute Kooperation im Rahmen eines DAAD-Projektes.

...Dr. J. A. Gareth Williams und Dr. Lisa Murphy (University of Durham) für die Bereitstellung der Pt(II)-N⁴C⁴N-Komplexe, viele hilfreiche fachliche Diskussionen und die gute Kooperation im Rahmen eines DAAD- und eines COST-Projektes. Den gesamten Mitgliedern der Williams-Gruppe sei gedankt für die Gastfreundschaft während zweier Forschungsaufenthalte in Durham.

...Prof. Dr. Chi-Ming Che und Dr. Stella Siu-Wai Lai (University of Hongkong) für die Bereitstellung der Pt(II)-Salen-Komplexe, die Gastfreundschaft während eines Forschungsaufenthaltes in Hongkong und die gute Kooperation im Rahmen eines DAAD-Projektes.

...Dr. Uwe Monkowius für die Synthese von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$, die gute Zusammenarbeit während und auch nach seiner Regensburger Zeit sowie für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen.

...Dr. Rafał Czerwieniec für die Synthese von Pt(ppy)(acac), die gute Zusammenarbeit und hilfreiche Diskussionen.

...Priv.-Doz. Dr. Herbert H. H. Homeier für fruchtbare Diskussionen über theoretische Fragestellungen.

...Prof. Dr. Alkwin Slenczka für die Messung eines Ramanspektrums.

...Dr. Manfred Zabel für die Erstellung einer Kristallstrukturanalyse.

...Thomas Hofbeck für die Erstellung der Messsoftware an den Tieftemperaturmessplätzen, hilfreiche Diskussionen und die Hilfe bei technischen und apparativen Problemen.

...Dr. Uwe Kensity, Madlene von Sanden-Flohe und Ulrike Berg für ihre Hilfe bei technischen und organisatorischen Problemen aller Art.

...den noch nicht genannten aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der OLED-Gruppe von Prof. Yersin Dr. Reinhard Bauer, Dr. Walter Finkenzeller, Dr. Tobias Fischer, Ralph Huber, Markus Leidl, Oliver Masur und Dr. Aleksander Starukhin für die gute Zusammenarbeit in den letzten Jahren sowie viele hilfreiche Diskussionen und Denkanstöße.

...allen Mitgliedern des Lehrstuhls für Physikalische und Theoretische Chemie für das freundschaftliche und kollegiale Arbeitsklima. Besonders gedankt sei Dr. Dominik Pentlehner für unzählige Diskussionen über wissenschaftliche Aspekte und seine Freundschaft seit Beginn des Studiums.

...den Mitarbeitern der Werkstätten für Feinmechanik und Elektronik sowie den Glasbläsern für die schnelle und professionelle Ausführung aller Aufträge.

... den Mitarbeitern der Tieftemperaturanlage Christian Haimerl und Thomas Solleder für (fast) nie versiegenden Nachschub an flüssigem Helium.

...dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Forschung, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Finanzierung der Forschungsaufenthalte an den oben genannten Arbeitsgruppen in den USA, in Großbritannien und in Hongkong sowie der European Cooperation in the Field of Science and Technology (COST) für die Finanzierung der Teilnahme an drei Arbeitsgruppentreffen und Tagungen im Rahmen des COST D35-Projektes.

...meinen Freunden, meiner Familie und insbesondere meiner Freundin Manuela für die immerwährende Unterstützung in allen Lebenslagen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Andreas F. Rausch, Herbert H. H. Homeier, Peter I. Djurovich, Mark E. Thompson, Hartmut Yersin

Spin-Orbit Coupling Routes and OLED-Performance – Studies of Blue Light Emitting Ir(III) and Pt(II) Complexes

Proceedings of SPIE **2007**, 6655, 66550F.

Andreas F. Rausch, Mark E. Thompson, Hartmut Yersin

Triplet State Relaxation Processes of the OLED Emitter Pt(4,6-dFppy)(acac)

Chemical Physics Letters **2009**, 468, 46.

Andreas F. Rausch, Mark E. Thompson, Hartmut Yersin

Matrix Effects on the Triplet State of the OLED Emitter Ir(4,6-dFppy)₂(pic) (FIrpic): Investigations by High-Resolution Optical Spectroscopy

Inorganic Chemistry **2009**, 48, 1928.

Andreas F. Rausch, Mark E. Thompson, Hartmut Yersin

Blue Light Emitting Ir(III) Compounds for OLEDs – New Insights into Ancillary Ligand Effects on the Emitting Triplet State

The Journal of Physical Chemistry A **2009**, 113, 5927.

Andreas F. Rausch, Lisa Murphy, J. A. Gareth Williams, Hartmut Yersin

Probing the Excited State Properties of the Highly Phosphorescent Pt(dpyb)Cl Compound by High-Resolution Optical Spectroscopy

Inorganic Chemistry **2009**, 48, 11407.

Andreas F. Rausch, Hartmut Yersin

Magnetic Field Effects on the Phosphorescence of Pt(4,6-dFppy)(acac) – Tunability of the Vibrational Satellite Structure

Chemical Physics Letters **2010**, 484, 261.

Andreas F. Rausch, Herbert H. H. Homeier, Hartmut Yersin

Organometallic Pt(II) and Ir(III) Triplet Emitters for OLED Applications and the Role of Spin-Orbit Coupling: A Study Based on High-Resolution Optical Spectroscopy

Topics in Organometallic Chemistry **2010**, 29, 193.

Chi-Ming Che, Chi-Chung Kwok, Siu-Wai Lai, Andreas F. Rausch, Walter J. Finkenzeller, Nianying Zhu, Hartmut Yersin

Photophysical Properties and OLED Applications of Phosphorescent Platinum(II) Schiff Base Complexes

Chemistry – A European Journal **2010**, 16, 233.

Andreas F. Rausch, Uwe V. Monkowius, Manfred Zabel, Hartmut Yersin

Bright Sky-Blue Phosphorescence of [n-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]: Synthesis, Crystal Structure, and Detailed Photophysical Studies

Inorganic Chemistry **2010**, 49, 7818.

Hartmut Yersin, Andreas F. Rausch, Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck, Tobias Fischer

The Triplet State of Organo-Transition Metal Compounds. Triplet Harvesting and Singlet Harvesting for Efficient OLEDs

Coordination Chemistry Reviews **2011**, DOI:10.1016/j.ccr.2011.01.042.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen organischer Leuchtdioden	4
2.1 Deviceaufbau und Prinzip der Elektrolumineszenz	4
2.2 Kenngrößen und OLED-Effizienz.....	6
2.3 Ladungsträgerrekombination und Triplett-Harvesting.....	9
2.4 Möglichkeiten der Deviceoptimierung.....	12
2.4.1 Ladungsträgerinjektion	12
2.4.2 Ladungsträgertransport	13
2.4.3 Lichtauskopplung.....	16
2.5 Weiß emittierende OLEDs	17
2.6 Lichtemittierende Elektrochemische Zellen.....	20
3. Photophysikalische Grundlagen.....	23
3.1 Der T_1 -Zustand in Übergangsmetallkomplexen.....	23
3.2 Orbitalnatur der elektronischen Zustände	25
3.3 Thermalisierte Emissionsabklingdauer	29
3.4 Spin-Gitter-Relaxation	31
3.5 Vibrationssatellitenstrukturen.....	33
3.6 Nichtradiative Prozesse	38
3.6.1 Thermische Besetzung metallzentrierter Zustände.....	38
3.6.2 Vibrationslöschung	39
3.6.3 Intermolekulare Löschprozesse	42
4. Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallkomplexen.....	44
4.1 Physikalische Grundlagen	44
4.2 Generelle Aspekte und Regeln	48
4.3 Direkte Spin-Bahn-Kopplung.....	52
4.4 Indirekte Spin-Bahn-Kopplung	54
4.5 Trends in realen Systemen.....	56
4.6 Einfluss der Koordinationsgeometrie	58
5. Blau emittierende Ir(III)-Komplexe.....	61
5.1 Vorbemerkungen	61
5.2 Photophysik bei Raumtemperatur	62

5.3	Hochauflösende Spektroskopie von Ir(4,6-dFppy) ₂ (pic) in CH ₂ Cl ₂	65
5.3.1	Elektronische Ursprünge	66
5.3.2	Abklingverhalten	69
5.3.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission	71
5.3.4	Diskussion	73
5.4	Hochauflösende Spektroskopie von Ir(4,6-dFppy) ₂ (acac) in CH ₂ Cl ₂	75
5.4.1	Elektronische Ursprünge	76
5.4.2	Abklingverhalten	77
5.4.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission	77
5.5	Photophysik in THF und PMMA	79
5.6	Vergleichende Diskussion	83
6.	Pt(II)-Komplexe mit zweizähnigen Liganden	88
6.1	Vorbemerkungen	88
6.2	Pt(4,6-dFppy)(acac)	89
6.2.1	Photophysik bei Raumtemperatur	89
6.2.2	Hochauflösende Spektroskopie in <i>n</i> -Oktan	91
6.2.2.1	Elektronische Ursprünge	91
6.2.2.2	Abklingverhalten	94
6.2.2.3	Spin-Gitter-Relaxation	97
6.2.2.4	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission	101
6.2.2.5	T ₁ -Anregungsspektrum	104
6.2.3	Matrixeinflüsse	107
6.2.4	Vergleich mit Ir(4,6-dFppy) ₂ (acac)	110
6.3	Pt(ppy)(acac)	115
6.3.1	Photophysik bei Raumtemperatur	116
6.3.2	Hochauflösende Spektroskopie in <i>n</i> -Oktan	117
6.3.2.1	Elektronische Ursprünge	117
6.3.2.2	Abklingverhalten und Spin-Gitter-Relaxation	119
6.3.2.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission	121
6.3.2.4	T ₁ -Anregungsspektrum	123
6.3.3	Vergleich mit Pt(4,6-dFppy)(acac)	125
6.4	[<i>n</i> -Bu ₄ N][Pt(4,6-dFppy)(CN) ₂]	128
6.4.1	Kristallstruktur	129
6.4.2	Photophysik bei Raumtemperatur	131
6.4.3	Abklingverhalten in THF	134
6.4.4	Einkristallemission	136
6.4.5	Diskussion	139
6.4.5.1	Emissionseigenschaften in Lösung und im Festkörper	139

6.4.5.2	Vergleich mit Pt(4,6-dFppy)(acac).....	140
7.	Pt(II)-Komplexe mit dreizähligen Liganden	144
7.1	Vorbemerkungen	144
7.2	Pt(dpyb)Cl	146
7.2.1	Photophysik bei Raumtemperatur.....	146
7.2.2	Hochauflösende Spektroskopie in <i>n</i> -Oktan	147
7.2.2.1	Elektronische Ursprünge	148
7.2.2.2	Abklingverhalten	149
7.2.2.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission.....	152
7.3	Pt(4,6-dFdpyb)Cl.....	155
7.3.1	Photophysik bei Raumtemperatur.....	155
7.3.2	Hochauflösende Spektroskopie in <i>n</i> -Dekan.....	157
7.3.2.1	Elektronische Ursprünge	157
7.3.2.2	Abklingverhalten	158
7.3.2.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission.....	160
7.4	Vergleich von Pt(II)-N ⁺ C- und Pt(II)-N ⁺ C ⁺ N-Komplexen	161
7.4.1	Elektronische Eigenschaften.....	161
7.4.2	Vibronische Eigenschaften	165
7.5	Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I – Einfluss des Halogenliganden	169
7.5.1	Photophysik bei Raumtemperatur.....	169
7.5.2	Hochauflösende Spektroskopie in <i>n</i> -Oktan	171
7.5.2.1	Elektronische Ursprünge	171
7.5.2.2	Abklingverhalten	172
7.5.2.3	Vibrationssatellitenstrukturen in Emission.....	173
7.5.3	Diskussion.....	176
8.	Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden.....	180
8.1	Vorbemerkungen	180
8.2	Photophysik bei Raumtemperatur	181
8.3	Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer	185
8.4	Nichtradiativer Zerfall.....	186
8.4.1	Simulation von Emissionsspektren.....	187
8.4.2	Anwendung der Energielückenregel.....	190
8.4.3	Diskussion.....	193
8.5	Nullfeldaufspaltung und radiativer Zerfall.....	196
9.	Experimentelles	198
9.1	Technische Ausstattung.....	198

9.1.1 Standardapparaturen.....	198
9.1.2 Tieftemperaturmessplätze	200
9.2 Probenpräparation	204
10. Zusammenfassung	206
11. Schlussfolgerungen	213
12. Literaturverzeichnis	215

1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe sind durch eine außergewöhnlich hohe Anwendungsrelevanz in vielen Bereichen gekennzeichnet. Entsprechende Materialien stellen beispielsweise effiziente Chemo- und Biosensoren dar,¹⁻⁵ sie dienen als Materialien für NLO- (nicht-lineare Optik-) Anwendungen⁶⁻⁸ sowie als chemische (Photo)katalysatoren⁹⁻¹³ und Lichtabsorber in Farbstoffsolarzellen.¹⁴⁻¹⁶

Die genannten vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Übergangsmetallkomplexen sind insbesondere auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften ihrer energetisch tief liegendsten elektronischen Zustände zurückzuführen. Diese unterscheiden sich aufgrund der durch das Zentralmetallion induzierten Spin-Bahn-Kopplung grundlegend von denen rein organischer Moleküle.¹⁷ Als Konsequenz zeigen viele Komplexe mit Zentralionen der dritten Übergangsmetallperiode bei Raumtemperatur eine effiziente Phosphoreszenz aus dem tiefsten Triplett-Zustand. Dieses Phänomen öffnete vor nur etwas mehr als einem Jahrzehnt das Tor zum vielleicht faszinierendsten und vielversprechendsten Einsatzgebiet von Übergangsmetallkomplexen, als erkannt wurde, dass die Effizienz einer neuartigen Technologie – der *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)* – durch die Verwendung der so genannten Triplett-Emitter anstelle von herkömmlich eingesetzten Singulett-Emitttern deutlich gesteigert werden kann.¹⁸⁻²²

OLEDs basieren auf dem Prinzip der Elektrolumineszenz. Ihnen wird ein weitreichendes Potential auf dem Display- und Beleuchtungssektor eingeräumt, da sie sowohl energiesparende und kostengünstig produzierbare großflächige Leuchtmittel als auch kontrastreiche und ultraflache flexible Displays möglich machen. Das Interesse an der OLED-Forschung nahm in den letzten Jahren sowohl auf industrieller als auch auf wissenschaftlicher Seite signifikant zu. In Deutschland wurde der neuen Technologie durch umfangreiche Förderprogramme des Bundesministeriums für Bildung und Forschung sowie durch Einrichtung des Förderschwerpunktes „Optische Technologien“ Rechnung getragen.²³ Einzelne Produkte sind bereits jetzt kommerziell erhältlich, als weiterer Meilenstein kann die für das Jahr 2011 geplante Eröffnung der ersten deutschen Pilot-Produktionslinie von OLED-Produkten in Regensburg angesehen werden.²⁴

Trotz der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte bei der Device- und Emitterentwicklung²⁵⁻³² sowie einem wachsenden Verständnis der während des OLED-Betriebes ablaufenden Prozesse³³⁻³⁶ besteht vor allem im Bereich der bevorzugt eingesetzten Triplett-Emitter oftmals noch ein deutlicher Optimierungsbedarf. Als Schlagworte seien hierbei wichtige photophysikalische Eigenschaften wie Emissionsquantenausbeute und -abklingdauer sowie Farbreinheit der Emission genannt. Des Weiteren sind nach wie vor viele grundlegende Fragestellungen ungenügend beantwortet, insbesondere im Hinblick auf

Korrelationen zwischen Molekülstruktur und den genannten Emissionsparametern, auf Wechselwirkungen der Emittiermoleküle mit der unmittelbaren Matrixumgebung sowie auf die Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung.

Diese Aspekte stellten die Motivation für die vorliegende Arbeit dar. Nach einer allgemeinen Beschreibung der OLED-Technologie in Kapitel 2, in der insbesondere auf neueste Entwicklungen eingegangen wird, werden in Kapitel 3 Grundlagen der Photo-physik von Übergangsmetallkomplexen vorgestellt. Anhand quantenmechanischer Modellüberlegungen wird anschließend in Kapitel 4 die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz von der Orbitalnatur der tiefsten elektronischen Zustände sowie von der Koordinationsgeometrie eines Komplexes diskutiert.

Der Hauptteil dieser Arbeit besteht in der Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften systematisch variiert phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe verschiedener Substanzklassen. Da die Photolumineszenz der Emitter nach optischer Anregung im Allgemeinen aus demselben elektronischen Zustand resultiert wie die beim Einsatz in einem OLED beobachtete Elektrolumineszenz, stellt die optische Spektroskopie ein nützliches Werkzeug dar, das Potential eines Übergangsmetallkomplexes als OLED-Emitter zu evaluieren. Neben Untersuchungen der Substanzen bei Raumtemperatur in verschiedenen Lösungsmitteln, Polymermatrizen und im Festkörper kommen dabei Methoden der hochauflösenden Matrixisolationsspektroskopie bei kryogenen Temperaturen bis zu 1.2 K zum Einsatz. Diese ermöglichen eine Bestimmung der Eigenschaften des emittierenden Triplett-Zustandes T_1 unter weitgehender Vermeidung von inhomogenen und thermischen Verbreiterungseffekten.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit den strukturell ähnlichen blau emittierenden Ir(III)-Komplexen $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})^{\text{a}}$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$. Anhand dieser Verbindungen werden die Auswirkungen verschiedener Hilfsliganden auf das Emissionsverhalten erstmals mittels hochauflösender Spektroskopie untersucht. Ein weiterer Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf einer Rationalisierung der ausgeprägten Abhängigkeit der Triplett-Eigenschaften dieser Substanzen von der unmittelbaren Matrixumgebung.

Untersuchungen an den mit zweizähligen chromophoren $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Liganden^b koordinierten Pt(II)-Komplexen $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ werden in Kapitel 6 vorgestellt. Neben detaillierten Charakterisierungen der emittierenden Triplett-Zustände werden insbesondere die Auswirkungen der Bis-Fluorierung am chromophoren (ppy)-Liganden sowie der Einfluss der durch eine sehr hohe Ligandenfeldstärke gekennzeichneten CN-Hilfsliganden diskutiert. Des Weiteren wird analysiert, wie sich das sterisch anspruchsvolle Gegenion $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+$ auf die Kristallstruktur des genannten ionischen Komplexes auswirkt und inwiefern die photophysikalischen

^a Die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen sowie die exakten Bezeichnungen der Liganden finden sich zu Beginn der jeweiligen Kapitel.

^b $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ symbolisiert die an das Zentralmetallion koordinierenden Atome.

Eigenschaften des $[\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]^-$ -Anions im Festkörper verglichen mit einer flüssigen Lösung verändert werden. Da die Verbindungen $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ außerdem durch dieselben Liganden koordiniert sind, aber eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie aufweisen (quadratisch-planar vs. oktaedrisch), ermöglicht ein Vergleich ihrer Eigenschaften eine Verifizierung der in Kapitel 4 abgeleiteten einfachen Regeln zur Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz von der Koordinationsgeometrie eines Übergangsmetallkomplexes.

In Kapitel 7 wird auf die Ergebnisse der Untersuchungen an $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexen eingegangen, die durch dreizählig koordinierende $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden gekennzeichnet sind. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf einer Analyse der Ursachen der im Hinblick auf OLED-Anwendungen deutlich verbesserten photophysikalischen Eigenschaften der grün bzw. blau emittierenden Verbindungen $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ verglichen mit $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, die jeweils eine ähnliche Emission zeigen. Des Weiteren soll anhand der Substanzreihe $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Br}$ und $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{I}$ untersucht werden, inwieweit der Halogenligand an der vierten Koordinationsstelle des $\text{Pt}(\text{II})$ -Zentrums die Eigenschaften des emittierenden T_1 -Zustandes dieser Substanzklasse beeinflusst.

Kapitel 8 widmet sich Untersuchungen an sieben $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexen mit vierzählig koordinierenden Salen-Liganden. Die Auswirkungen chemischer Modifikationen an strukturell vergleichbaren Substanzen werden erstmals anhand einer größeren Gruppe von Verbindungen detailliert analysiert. Einen Schwerpunkt dieses Kapitels stellt die Aufklärung des nichtstrahlenden Desaktivierungsverhaltens der untersuchten Komplexe dar.

An geeigneten Stellen werden die Ergebnisse der einzelnen Kapitel teilweise mit Verweis auf an anderer Stelle besprochene Komplexe gegenüberstellend diskutiert, die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einer Schlussfolgerung.

2. Grundlagen organischer Leuchtdioden

2.1 Deviceaufbau und Prinzip der Elektrolumineszenz

Über die Elektrolumineszenz organischer Verbindungen wurde bereits vor mehreren Jahrzehnten berichtet, als Lichtemission von Anthrazeneinkristallen nach Anlegen eines elektrischen Feldes beobachtet wurde.³⁷ Aufgrund der großen Dicke der eingesetzten Kristalle und der schlechten Qualität der elektrischen Kontakte waren allerdings sehr hohe Spannungen von einigen hundert bis tausend Volt notwendig, was jedwede praktische Anwendung zunichte machte. Elektrolumineszenz bei wenigen Volt Betriebsspannung wurde erstmals von Tang und van Slyke beobachtet, die eine durch Aufdampfverfahren hergestellte amorphe Dünnschichtleuchtdiode aus niedermolekularen organischen Substanzen einsetzten.³⁸ Ihr Device stellte den ersten Vertreter eines *small molecule OLED* (SMOLED) dar. Ein weiterer Meilenstein auf dem Weg zu praktischen Anwendungen war die Entdeckung der Elektrolumineszenz von Polymeren,³⁹ wodurch die Grundlage für *polymeric light emitting diodes* (PLEDs) gelegt wurde.⁴⁰

Abbildung 2-1 zeigt den Aufbau eines einfachen, aus drei Schichten bestehenden OLEDs. Die Schichten befinden sich zwischen zwei Elektroden, als Trägermaterial dient ein Glassubstrat. Die einzelnen Schichten sind dabei extrem dünn, sogar in *multi-layer Devices* ist die Gesamtsschichtdicke deutlich geringer als 1 μm .

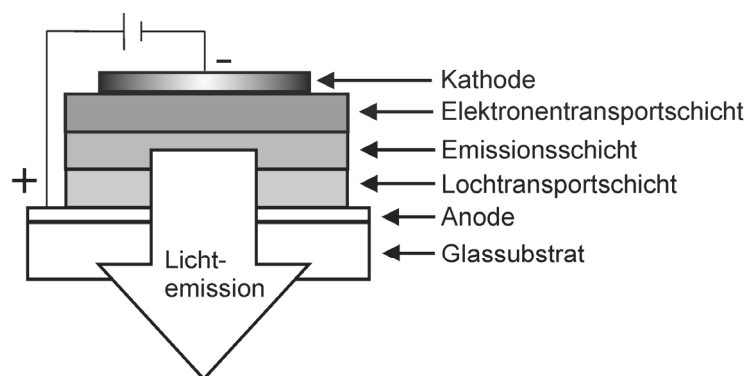


Abbildung 2-1: Verallgemeinerter Aufbau eines einfachen Dreischicht-OLEDs.

Indium-Zinn-Oxid (ITO) wurde bereits in dem ersten OLED als Anodenmaterial eingesetzt³⁸ und stellt nach wie vor das Standardmaterial hierfür dar. Es handelt sich dabei um eine hochtransparente nicht-stöchiometrische Mischung aus SnO_2 (10 - 20 %) und

In_2O_3 (80 - 90 %) mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und einer hohen Austrittsarbeit von etwa 5.1 eV.⁴¹ Eine Lochtransportschicht (*hole transporting layer* – HTL) dient zur Erhöhung der Mobilität positiver Ladungsträger, Anforderungen an entsprechende Materialien werden in Kapitel 2.4.2 diskutiert. Die angrenzende Emissions- oder Rekombinationsschicht (*emissive layer* – EML) besteht in manchen Fällen – z.B. bei Verwendung lichtemittierender Polymere – zu 100 % aus dem emittierenden Material, während bei *small molecule OLEDs* üblicherweise ein geringer Dotierungsgrad eines elektrisch neutralen niedermolekularen Emitters in einer passenden Matrix eingesetzt wird. Hierbei muss beachtet werden, dass der S_1 - (bei Singulett-Emittern) bzw. der T_1 -Zustand (bei Triplett-Emittern) des Dotanden energetisch unterhalb des entsprechenden elektronischen Zustandes des Matrixmaterials liegt, um eine Löschung der Emission durch die Matrix zu verhindern.⁴¹⁻⁴³ Die Erhöhung der Elektronenmobilität wird durch eine Elektronentransportschicht (*electron transporting layer* – ETL) gewährleistet, für weitere Informationen über Elektronentransportmaterialien wird auf Kapitel 2.4.2 verwiesen. Als reflektierende Kathodenmaterialien dienen üblicherweise Metalle mit geringer Austrittsarbeit, wie z.B. Magnesium, Calcium, Barium oder Aluminium, aber auch Legierungen dieser Metalle.⁴⁴ Falls ein transparentes Kathodenmaterial benötigt wird, wie z.B. für *top-emitting OLEDs* oder in volltransparenten Anwendungen wie *head-up Displays*, können hierfür modifizierte ITO-Strukturen eingesetzt werden.⁴⁵

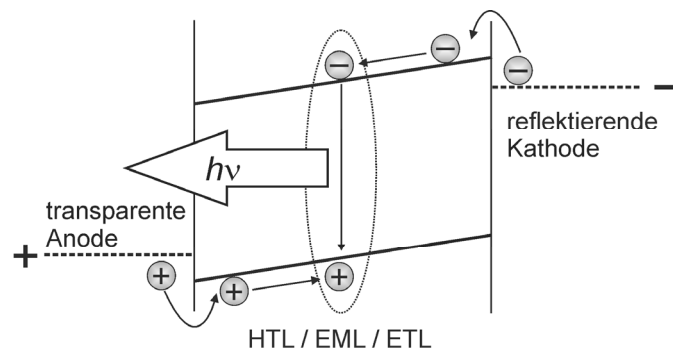


Abbildung 2-2: Funktionsweise eines OLEDs. Es sind die vier grundlegenden Schritte Ladungsträgerinjektion, Ladungsträgertransport, Exzitonenbildung und Exzitonenrekombination (Lichtemission) gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die im Allgemeinen verschiedenen HOMO- und LUMO-Energien der jeweiligen organischen Schichten nicht gezeigt.

Das grundlegende Prinzip der Elektrolumineszenz in OLEDs wird in Abbildung 2-2 verdeutlicht. Wird eine externe Spannung angelegt, werden kathodenseitig Elektronen in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO) der angrenzenden Elektronentransportschicht injiziert, während auf Seite der Anode Löcher in das höchste besetzte Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital* – HOMO) der Lochtransportschicht injiziert werden. Löcher stellen positiv geladene Modellteilchen dar und repräsentieren die Antiteilchen der negativ geladenen Elektronen,

analog zu letzteren handelt es sich bei ihnen um Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen.⁴² Im Hinblick auf die aufzuwendende Spannung ist zu beachten, dass sie größer als die Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Elektroden sein muss (turn-on-voltage),⁴⁶ ferner sollten die Barrieren für die Elektronen- und Lochinjektion in die angrenzenden Schichten nicht zu hoch sein. Diese Potentialbarrieren sind durch die jeweiligen Differenzen der Austrittsarbeit der Anode und der HOMO-Energie der HTL bzw. der Austrittsarbeit der Kathode und der LUMO-Energie der ETL gegeben. Nach der Ladungsträgerinjektion bewegen sich Elektronen und Löcher durch thermisch aktivierte Hüpfprozesse zwischen lokalisierten Zuständen benachbarter Moleküle aufeinander zu.^{42,44} Elektronen- und Lochtransport können als Abfolge von sukzessiven Redoxreaktionen gesehen werden, wobei jeder Redoxvorgang dem „Hüpfen“ eines Ladungsträgers zwischen zwei benachbarten Molekülen entspricht.⁴⁷

Unterschreiten Elektron und Loch eine bestimmte räumliche Distanz, so bilden sie, angezogen durch die Coulomb-Wechselwirkung, einen gebundenen Zustand, ein so genanntes Exziton. Ist das Exziton auf einem Emittermolekül lokalisiert, so entspricht es einem elektronisch angeregten Zustand des Emitters. Das Exziton kann nun strahlend rekombinieren, dieser Prozess kann analog als radiativer Übergang des Emittermoleküls vom angeregten Zustand in den elektronischen Grundzustand beschrieben werden. Eine detaillierte Beschreibung der Exzitenenbildung und -rekombination findet sich in Kapitel 2.3. In den üblicherweise eingesetzten *bottom emitting OLEDs* verlässt das durch die Rekombination erzeugte Licht das Device durch die transparente Anode und das Glassubstrat.

2.2 Kenngrößen und OLED-Effizienz

Für die Evaluierung der Leistungsfähigkeit eines OLEDs werden im Allgemeinen mehrere Kenngrößen verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Bei dem Begriff der Quanteneffizienz muss zwischen der internen (η_{int}) und der externen Quanteneffizienz (η_{ext}) unterschieden werden. η_{int} beschreibt die Anzahl der in der Emissionsschicht abgestrahlten Photonen relativ zur Anzahl der injizierten Elektronen, es gilt:^{48,49}

$$\eta_{int} = \beta \cdot \gamma \cdot \phi_{PL} \quad (2.1)$$

β steht dabei für das Verhältnis der Zahl der radiativ rekombinierten Exzitonen zur Gesamtzahl der gebildeten Exzitonen. In Kapitel 2.3 wird detailliert gezeigt, dass die maximale interne Quanteneffizienz von OLEDs mit Singulett-Emittern aufgrund des β -Faktors auf 0.25 beschränkt ist, während der Einsatz phosphoreszierender Triplett-Emitter eine theoretisch vierfach höhere interne Quanteneffizienz von 1 ermöglicht. Der so genannte Charge-Balance-Faktor γ beschreibt das Verhältnis positiver und negativer

Ladungsträger in der EML und dient zur Quantifizierung der Wahrscheinlichkeit der Exzitonenbildung von Elektron und Loch.^{44,48,49} Wie in Kapitel 2.4 gezeigt wird, liegt der Charge-Balance-Faktor in modernen Devices bereits sehr nahe an seinem Maximalwert von 1.⁵⁰ Die Photolumineszenzquantenausbeute ϕ_{PL} des eingesetzten Emitters beschreibt das Verhältnis von radiativer Zerfallsrate elektronisch angeregter Moleküle zur Gesamtdesaktivierungsrate.⁵¹ Im grünen Spektralbereich sind mittlerweile Triplett-Emitter mit ϕ_{PL} -Werten von nahezu 1 verfügbar.⁵²⁻⁵⁵ Für ausführliche Erläuterungen bezüglich der Photolumineszenzquantenausbeute von Triplett-Emitttern sei auf Kapitel 3.1 verwiesen.

Zur Bestimmung der externen Quanteneffizienz aus η_{int} muss die Auskoppel-effizienz χ des im Device erzeugten Lichtes berücksichtigt werden:^{48,49,56}

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \chi \quad (2.2)$$

η_{ext} symbolisiert folglich das Verhältnis der Zahl der ausgekoppelten Photonen zur Zahl der injizierten Elektronen. In Kapitel 2.4.3 wird gezeigt, dass die Auskopplung des erzeugten Lichtes nach wie vor eine entscheidende Limitierung der OLED-Effizienz darstellt.

Interessanterweise hat die für das Betreiben eines Devices notwendige Spannung keinen Einfluss auf die interne und externe Quanteneffizienz. Um die Auswirkungen der angelegten Spannung und somit aller energetischen Verlustprozesse während Ladungsträgerinjektion und -transport zu berücksichtigen, ist es nützlich, die so genannte elektrische Effizienz (*electrical efficiency*) η_{el} einzuführen, die beschreibt, wie viel elektrische Energie zur Erzeugung eines Photons der Energie $h \cdot \nu$ aufgewendet werden muss.⁵⁶

$$\eta_{el} = \frac{h \cdot \nu}{e \cdot U} \quad (2.3)$$

U steht für die angelegte Spannung und e für die Elementarladung. Aufgrund energetischer Verluste bei Ladungsträgerinjektion und -transport ist η_{el} oftmals nach wie vor deutlich vom theoretischen Maximalwert von 1 entfernt. Insbesondere Dotierungsverfahren (siehe Kapitel 2.4.2) haben sich allerdings als hocheffiziente Methoden zur Minimierung der Einsatzspannung und somit zur Maximierung von η_{el} erwiesen.

Durch Berücksichtigung der elektrischen Effizienz kann Gleichung (2.2) modifiziert werden, um schließlich die Leistungskonversionseffizienz (*power conversion efficiency*) η_{pce} zu erhalten:^{56,57}

$$\eta_{pce} = \eta_{ext} \cdot \eta_{el} \quad (2.4)$$

Während die in den Gleichungen (2.1) - (2.4) angegebenen Effizienzen den Vergleich verschieden aufgebauter und in verschiedenen Farben emittierender Devices ermöglichen, sind die oftmals zu findenden Größen Lichtausbeute (*luminous efficiency*) und

Stromeffizienz (*current efficiency*) hierfür nicht geeignet, da in sie die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit des menschlichen Auges (*photopic response*) $\Phi(\lambda)$ eingeht.^{48,56} Wie in Abbildung 2-3 gezeigt ist, kann grünes Licht durch das menschliche Auge am empfindlichsten wahrgenommen werden, während die Sensitivität im blauen und roten Spektralbereich deutlich geringer ist.

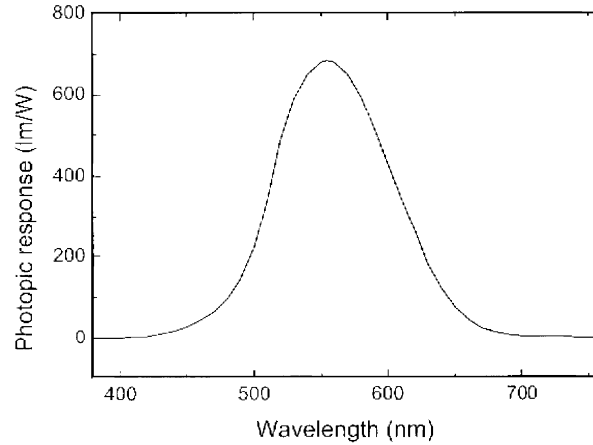


Abbildung 2-3: Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit des menschlichen Auges (*photopic response*). Das Maximum der Empfindlichkeit liegt bei 555 nm und beträgt dort per Definition 683 lm/W. Aus Referenz 56.

Per Definition besitzt der photopic response sein Maximum bei 555 nm und erreicht dort einen Wert von 683 lm/W. Somit ergibt sich für die in lm/W angegebene Lichtausbeute η_{lum} .^{29,56}

$$\eta_{lum} = \eta_{ext} \cdot \eta_{el} \cdot \Phi(\lambda) \quad (2.5)$$

Die Stromeffizienz η_{curr} , angegeben in cd/A, beschreibt das Verhältnis von abgestrahlter Leuchtdichte L eines OLEDs zur im Device fließenden Stromdichte J .⁴⁸

$$\eta_{curr} = \frac{L}{J} \quad (2.6)$$

Stromeffizienz und Lichtausbeute stehen in folgendem Verhältnis (mit ω als dem in Steradian (sr) angegebenen Raumwinkel):⁴⁸

$$\eta_{curr} = \frac{\omega}{\eta_{lum} \cdot U} \quad (2.7)$$

Als weiterer wichtiger Aspekt in diesem Zusammenhang muss die Abhängigkeit von externer Quanteneffizienz und Lichtausbeute von der angelegten Spannung und der dadurch erzeugten Stromdichte und Leuchtdichte betrachtet werden. Vor allem im Falle von OLEDs mit phosphoreszierenden Emittern kann oftmals eine starke Abnahme der Effizienz bei erhöhter Stromdichte beobachtet werden.¹⁸ Dieses so genannte *roll-off*

Verhalten stellt nach wie vor eine entscheidende Limitierung der Anwendbarkeit phosphoreszierender OLEDs in Bereichen dar, die hohe Helligkeiten erfordern. In der Fachliteratur wird das roll-off Verhalten folgenden Prozessen zugeschrieben:

- bimolekulares Quenching räumlich benachbarter angeregter Emittermoleküle durch Energietransfer (Triplett-Triplett-Annihilation, TTA)⁵⁸⁻⁶²
- Energietransfer von angeregten Emitttern auf geladene Moleküle oder freie Ladungsträger (Triplett-Polaron-Annihilation, TPA)⁶¹⁻⁶⁴
- Dissoziation von Exzitonen durch starke elektrische Felder^{65,66}

Für detaillierte Informationen zu den einzelnen Quenchprozessen sei auf die jeweils angegebene Literatur verwiesen. Während TTA und TPA schon bei geringen Stromdichten auftreten können, ist die E-Feld-induzierte Exzitonendissoziation im Allgemeinen erst bei hohen Feldstärken und Stromdichten relevant.⁶⁵ Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Löschprozesses ist dabei von der Lebensdauer des Exzitons abhängig. Es konnte gezeigt werden, dass das Eintreten des roll-off durch Verwendung von Triplett-Emittern mit kurzen Abklingdauern zu signifikant höheren Stromdichten verschoben werden kann.⁶⁰

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Begriff der „Effizienz“ in Bezug auf die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines OLED sehr mehrdeutig sein kann, was eine kritische Bewertung der im Rahmen von Devicecharakterisierungen angegebenen Kenngrößen notwendig macht.

Im Folgenden werden Möglichkeiten geschildert, die einzelnen in die Effizienzgleichungen eingehenden Parameter zu optimieren. Kapitel 2.3 beschreibt detailliert die unter dem Namen *Triplett-Harvesting* bekannte Erhöhung des Anteils der radiativ zerfallenden Exzitonen durch die Verwendung phosphoreszierender Triplett-Emitter, während andere Devicemodifikationen in Kapitel 2.4 behandelt werden.

2.3 Ladungsträgerrekombination und Triplett-Harvesting

Die Erläuterung der Vorteile phosphoreszierender Substanzen gegenüber fluoreszierenden Molekülen als Emitter in OLEDs erfordert detaillierte Betrachtungen der während der Ladungsträgerrekombination ablaufenden Prozesse. Hierbei wird im Folgenden von einer Emissionsschicht aus einem geeigneten Matrixmaterial und einem in geringer Prozentzahl eindotierten niedermolekularen Emitter ausgegangen. In der Literatur werden verschiedene Mechanismen für die Exzitonenbildung diskutiert. Die als *charge trapping* bezeichnete direkte Exzitonenbildung am Emitter wird dabei als einfachste und auch vorteilhafteste

Möglichkeit angesehen,^{42,67} für verschiedene Devices konnte das Auftreten dieses Bildungsmechanismus experimentell bestätigt werden.⁶⁸⁻⁷⁰ Findet die Exzitonenbildung hingegen an Matrixmolekülen statt, sind Prozesse des Energietransfers bzw. der Exzitonendiffusion notwendig, um letztlich eine Lokalisierung der Exzitonen an Emitttermolekülen zu erreichen. Im Hinblick auf diese Prozesse sei auf die ausführlichen Diskussionen in den Referenzen 67,71-73 verwiesen, im Folgenden soll einzig der Mechanismus des direkten Ladungseinfangs behandelt werden.

Als Voraussetzung wird angenommen, dass sich Elektron und Loch nach den entsprechenden Ladungsträgerinjektions- und Transportprozessen in der Emissionsschicht befinden. Das Loch ist bereits am Emitter lokalisiert,⁷⁴ während sich das Elektron aufgrund der angelegten Spannung über die oben beschriebenen thermisch aktivierten Hüpfprozesse auf das Loch zu bewegt. Solange Elektron und Loch ausreichend weit voneinander entfernt sind, können beide Teilchen isoliert und unkorreliert betrachtet werden. Bei Unterschreitung einer bestimmten räumlichen Distanz wird das negativ geladene Elektron durch die Coulomb-Wechselwirkung vom positiv geladenen Loch angezogen. Man spricht von einem gebundenen Zustand oder einem Exziton, sobald die Coulomb-Bindungsenergie der beiden Teilchen größer ist als die thermische Energie $k_B T$.^{42,75} Dies ist bei Unterschreitung eines kritischen Elektron-Loch-Abstandes R_c der Fall. Es gilt:^{65,76}

$$R_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (2.8)$$

e ist die Elementarladung, ϵ_0 und ϵ stehen für die Dielektrizitätskonstanten des Vakuums und des Matrixmaterials. Mit Hilfe von Gleichung (2.8) kann gezeigt werden, dass schon bei relativ großen Elektron-Loch-Abständen von etwa 150 Å von einem Exziton gesprochen werden kann.⁷⁵ Dies bedeutet, dass die beiden Ladungen zur Exzitonenbildung keinesfalls auf demselben Emitttermolekül lokalisiert sein müssen, ein Elektron auf einem relativ weit entfernten Matrixmolekül ist hierzu ausreichend.

Sobald Elektron und Loch als korreliert betrachtet werden, ist eine quantenmechanische Behandlungsweise notwendig, welche die Spins der Teilchen mit einbezieht. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, handelt es sich sowohl bei einem Elektron als auch bei einem Loch um ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Werden zwei derartige Teilchen kombiniert, gibt es nach quantenmechanischen Kopplungsmechanismen vier Möglichkeiten zur Bildung eines Gesamtspins. Die Wellenfunktion mit Gesamtspinquantenzahl 0 und Multiplizität 1 wird als Singulett (S) bezeichnet. Koppeln die Spins additiv zur Gesamtspinquantenzahl 1, erhält man einen Triplett-Zustand (T) mit der Multiplizität 3 (siehe auch Kapitel 3.1). Im statistischen Limit einer sehr großen Zahl von Exzitonen werden Singuletts und Triplets im Verhältnis 1:3 gebildet. Diese Vorhersagen der Spinstatistik wurden für niedermolekulare Emitter experimentell bestätigt,^{67,71,77} eine eventuelle Bevorzugung der Bildung von Singulett-Exzitonen in Polymer-OLEDs ist nach wie vor ein kontrovers diskutierter Punkt der aktuellen Forschung.⁷⁸⁻⁸¹

Eine weitere Abnahme des Elektron-Loch-Abstandes durch weitere Hüpfprozesse des Elektrons führt aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung zu einer stärkeren energetischen Stabilisierung des gebildeten Exzitons. In dieser Situation eines nach wie vor genügend großen Abstandes von Elektron und Loch können Singulett- und korrespondierender Triplett-Zustand als energetisch gleichwertig angenommen werden (quasi-entartet). Allerdings ist dies nicht mehr der Fall, sobald das Elektron Matrixmoleküle in direkter Umgebung des eingefangenen Loches erreicht. Unterschreitet der Elektron-Loch-Abstand eine Distanz von etwa 10 bis 15 Å, kann der Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen nicht mehr vernachlässigt werden.^{42,75} Dies führt dazu, dass ein neuer Energiebeitrag berücksichtigt werden muss, die nicht-klassische kurzreichweitige Austauschwechselwirkung, welche eine energetische Aufspaltung zwischen Singulett und korrespondierendem Triplett zur Folge hat (siehe Kapitel 3.2).⁸² Da diese Aufspaltung näherungsweise exponentiell vom Elektron-Loch-Abstand abhängt, nimmt sie bei einer weiteren Annäherung von Elektron und Loch rasch zu.⁷⁵

Wird schließlich auch das Elektron am Emitttermolekül eingefangen, so liegt ein Emitter im elektronisch angeregten Zustand vor. Ein direkter Elektroneneinfang am Emitter stellt allerdings keine zwingende Voraussetzung dar. Ist das Elektron an einem benachbarten Matrixmolekül lokalisiert, so treten dopant-to-matrix charge-transfer (DMCT) Zustände an die Stelle der lokalen angeregten Zustände.⁴² Da sämtliche lokal angeregten und DMCT-Zustände direkt aus den exzitonischen Zuständen hervorgehen, liegen auch sie im Singulett/Triplett-Verhältnis von 1/3 vor. Kashas Regel gehorchend relaxieren sie unter Beibehaltung der Spinmultiplizität strahlungslos und innerhalb von Pikosekunden in den jeweils tiefsten lokalisierten Singulett-Zustand S_1 oder den tiefsten lokalisierten Triplett-Zustand T_1 (siehe Kapitel 3.1).⁸³

Die beschriebene Exzitonbildung entsprechend der Spinstatistik ist eine Grundlage der theoretisch vierfach höheren internen Quanteneffizienz eines OLEDs bei der Verwendung von Triplett-Emittern anstelle konventioneller fluoreszierender organischer Moleküle: Im Falle eines Singulett-Emitters können nur die 25 % letztlich im niedrigsten Singulett-Zustand S_1 vorliegenden Moleküle radiativ in den Grundzustand übergehen und somit zur Elektrolumineszenz beitragen. Die 75 % im tiefsten Triplett-Zustand T_1 vorliegenden angeregten Emitter zerfallen hingegen strahlungslos unter Abgabe von Wärme, da der $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang spinverboten ist und die Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, SOC) in organischen Molekülen im Allgemeinen zu schwach ist, um dieses Verbot aufzuheben.⁵¹ Werden dagegen Übergangsmetallkomplexe mit Zentralionen der dritten Übergangsmetallperiode als Emitter eingesetzt, so führt die durch das Zentralmetallion induzierte starke Spin-Bahn-Kopplung zu einer Lockerung dieses Übergangsverbotes. Die strahlende Rate des $T_1 \rightarrow S_0$ -Überganges ist nun groß genug für eine radiative Desaktivierung der im T_1 -Zustand vorliegenden angeregten Emitter. Da effiziente Spin-Bahn-Kopplung außerdem zu einer nahezu quantitativen Intersystem-Crossing- (ISC-) Rate von S_1 nach T_1 führt (siehe Kapitel 3.1), können auch die 25 % in Singulett-

Zuständen vorliegenden Exzitonen für die Lichtemission genutzt werden. Der prinzipiell mögliche radiative Zerfall aller gebildeten Exzitonen und der resultierende β -Faktor von 1 in Devices mit phosphoreszierenden Emittern (siehe Kapitel 2.2) wird als *Triplet-Harvesting* bezeichnet. Die geschilderten Prozesse der Exzitonenbildung sind in Abbildung 2-4 graphisch veranschaulicht, hierbei wird angenommen, dass ein phosphoreszierender Emitter zum Einsatz kommt. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses von Spin-Bahn-Kopplung auf die photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen findet sich in Kapitel 4.

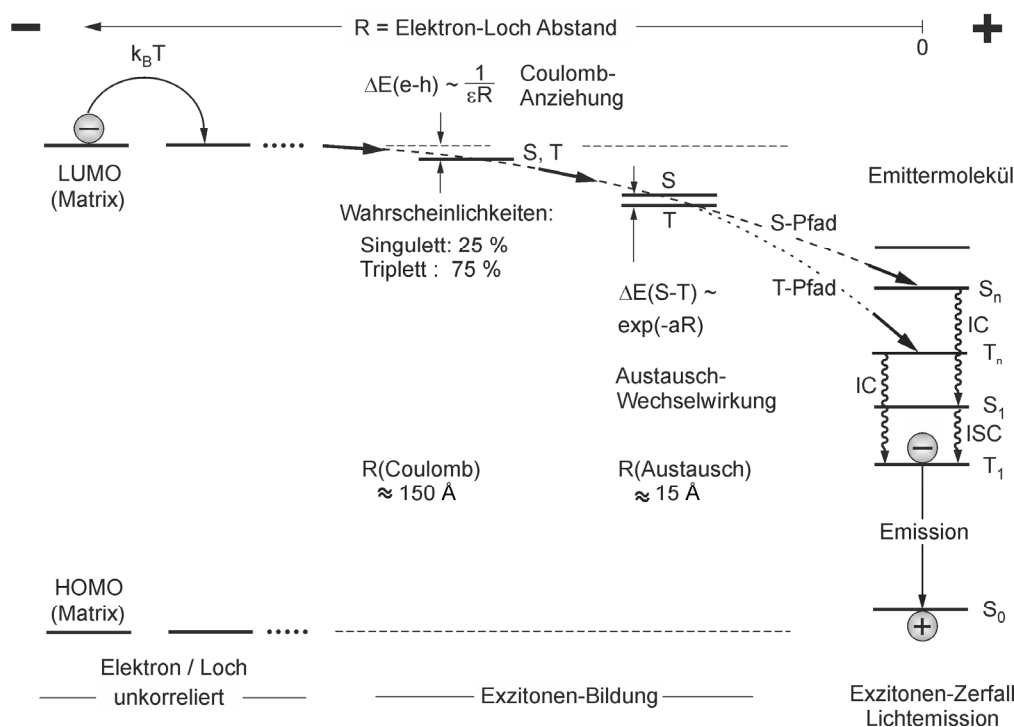


Abbildung 2-4: Vereinfachte Darstellung der Ladungsträgerrekombination an einem Triplet-Emitter. Es wird angenommen, dass zuerst ein Loch am Emitter eingefangen wird. $\Delta E(e-h)$: Elektron-Loch Bindungsenergie; $\Delta E(S-T)$: Singulett-Triplett-Aufspaltung. ISC: Intersystem-Crossing, IC: Innere Konversion. Die Abbildung ist Ref. 75 entnommen.

2.4 Möglichkeiten der Deviceoptimierung

2.4.1 Ladungsträgerinjektion

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, sollten die energetischen Barrieren zu den angrenzenden Schichten für eine möglichst effiziente Injektion der Ladungsträger aus Kathode und Anode nicht zu hoch sein, um eine möglichst geringe Einsatzspannung während des OLED-Betriebs zu gewährleisten. Der Einbau zusätzlicher Schichten zwischen jeweiliger Elektrode und benachbarter Ladungsträgertransportschicht kann zu

einer Erniedrigung dieser Barrieren führen.⁴¹ Als geeignete Materialien für eine Verbesserung der Elektroneninjektion haben sich Alkali- und Erdalkalifluoride erwiesen, wie zum Beispiel LiF als Elektroneninjektionsschicht (*electron injection layer* – EIL) in Kombination mit einer Al-Kathode.^{84,85} Die Lochinjektion an der Anode kann durch den Einbau von Materialien gesteigert werden, zu deren HOMOs eine geringere Barriere als zu dem der Lochtransportschicht besteht. Prominentestes Beispiel für eine Lochinjektionsschicht (*hole injection layer* – HIL) ist Poly-(3,4-ethylendioxythiophen) dotiert mit Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS),⁸⁶ das neben der verbesserten Lochinjektion auch dazu dient, die ITO-Oberfläche zu glätten.^{47,87} Des Weiteren besitzt es gute Lochtransporteigenschaften und kann sogar als transparentes Anodenmaterial eingesetzt werden.⁴¹

2.4.2 Ladungsträgertransport

Neben der Injektion der Ladungsträger trägt ihr Transport von der jeweiligen Elektrode zur Emissionsschicht entscheidend zur elektrischen Effizienz bei (siehe Gleichung (2.3)). Für eine Maximierung des Charge-Balance-Faktors ist außerdem eine möglichst hohe Rekombinationsrate von Elektronen und Löchern notwendig. Elektronen und Löcher sollten sich also in gleich großer Zahl in der Emissionsschicht befinden, ohne allerdings zur entgegengesetzt geladenen Elektrode weiterzuwandern, was zu ihrer Entladung und einer Effizienzverringerung führen würde. Diesen Anforderungen kann durch zusätzliche eingebaute Schichten sowie durch Dotierungsverfahren Rechnung getragen werden.

Elektronen- und Lochtransportschicht

Die Mobilität von Löchern in typischen OLED-Materialien liegt typischerweise im Bereich von 10^{-7} bis $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$, während die Elektronenmobilität für bisher bekannte Materialien um eine bis zwei Größenordnungen geringer ist.⁴¹ Aufgrund der Unordnung in den amorphen organischen Schichten herrscht in OLEDs somit eine viel geringere Ladungsträgermobilität als in kristallinen anorganischen Halbleitern mit definierter Bandstruktur.⁸⁸

Bereits in Kapitel 2.1 wurden die Vorteile des Einbaus von Ladungsträgertransportschichten angesprochen. Die entsprechenden Materialien weisen hohe Mobilitäten für die jeweiligen Ladungsträger auf und verringern somit die aufzuwendende thermische Energie für die zum Transport notwendigen Hüpfprozesse. Neben passenden HOMO- bzw. LUMO-Energien, die für eine effiziente Injektion der jeweiligen Ladungsträger aus der benachbarten Schicht nötig sind, müssen Elektronen- und Lochtransportmaterialien weitere Anforderungen erfüllen. Organische Substanzen mit hohen Lochmobilitäten sollten Elektronendonatoren darstellen, Oxidationsprozesse an der Anode sollten reversibel sein und zur Bildung stabiler Radikalkationen führen.⁸⁹ Organische Verbindungen mit guten Elektronentransporteigenschaften sollten *vice versa* gute Elektronenakzeptoren sein um die

Bildung stabiler Radikalanionen zu erlauben sowie reversible kathodische Reduktionsprozesse aufweisen.⁸⁹ Sowohl Loch- als auch Elektronentransportmaterialien sollten dünne und homogene Filme mit morphologischer und thermischer Stabilität bilden. Für einen Überblick über gängige Ladungstransportmaterialien sei auf die Referenzen 41 und 89 verwiesen.

p- und n-Dotierung

Eine alternative und hocheffiziente Möglichkeit zur Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit stellt die Dotierung der Ladungsträgertransportschichten mit passenden Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren dar.^{57,90} Das Grundprinzip der Dotierung organischer Schichten ist vergleichbar mit der Dotierung anorganischer Halbleiter. In einem geringen Prozentsatz in die ETL eingebaute Elektronendonatoren liefern zusätzliche negative Ladungsträger für den Transport über das LUMO der Elektronentransportmaterialien (n-Dotierung), in die HTL dotierte Elektronenakzeptoren erzeugen hingegen Löcher im HOMO der Lochtransportmaterialien (p-Dotierung).

Während für die p-Dotierung im Allgemeinen passende Elektronenakzeptormaterialien zur Verfügung stehen, hat sich die n-Dotierung von Elektronentransportschichten als weitaus schwieriger zu lösendes Problem erwiesen. Für effiziente n-Dotierung muss das HOMO des Dotanden energetisch höher liegen als das LUMO des ETL-Materials,⁵⁷ weshalb viele prinzipiell geeignete Materialien oftmals geringe Oxidationspotentiale aufweisen und sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff sind.

Effiziente p- und n-Dotierung führt zu Devices, die mit drastisch niedrigeren Spannungen betrieben werden können als undotierte OLEDs und durch deutlich höhere elektrische Effizienzen gekennzeichnet sind.^{57,91,92} Dies verringert Ohmsche Verluste während des Ladungsträgertransports und erlaubt es, dickere Ladungstransportschichten einzusetzen als in undotierten Devices. Letzteres führt zu einer höheren Stabilität der Schichten während des Fertigungsprozesses und verringert das Auftreten von Kurzschlüssen während des Devicebetriebs.⁵⁷ Da sich die Mobilitätssteigerung der jeweiligen Ladungsträger durch die eingesetzten Substanzen und ihren Dotierungsgrad gezielt steuern lässt, können Dotierungsverfahren auch zu einer möglichst äquivalenten Elektronen- und Lochpopulation in der Emissionsschicht beitragen, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit und somit den Charge-Balance-Faktor erhöht.⁵⁷

Elektronen- und Lochblockierschicht

Um eine hohe Ladungsträgerdichte in der Emissionsschicht und einen hohen Charge-Balance-Faktor zu gewährleisten, ist es ferner notwendig, den Weitertransport von Elektronen und Löchern an die jeweils entgegengesetzt geladene Elektrode und somit ihre Entladung zu verhindern.

Hierzu werden oftmals zusätzliche Lochblockierschichten (*hole blocking layer* – HBL) zwischen EML und ETL eingebaut. Effiziente Lochblockiermaterialien weisen ausreichend niedrige HOMO-Energien auf, um die Lochinjektion aus der EML zu verhindern, während ihr LUMO energetisch nicht sehr viel höher liegt als das der angrenzenden ETL, um effizienten Elektronentransport zu gewährleisten.⁸⁹ Eine ausführliche Übersicht über gängige Lochblockiermaterialien ist in Referenz 89 zu finden.

Da Elektronen wie erwähnt im amorphen organischen Schichten eine deutlich niedrigere Mobilität als Löcher aufweisen, kommt es im Allgemeinen nicht zu einer Ansammlung von negativen Ladungen an der HTL/EML-Grenzschicht, wodurch auf eine Elektronenblockierschicht (*electron blocking layer* – EBL) meist verzichtet werden kann. Eine Ausnahme stellen blau emittierende OLEDs mit großen HOMO-LUMO-Energiedifferenzen der Emitter dar. Es konnte gezeigt werden, dass eine zusätzliche EBL in solchen Fällen die Effizienz deutlich erhöht.⁹³

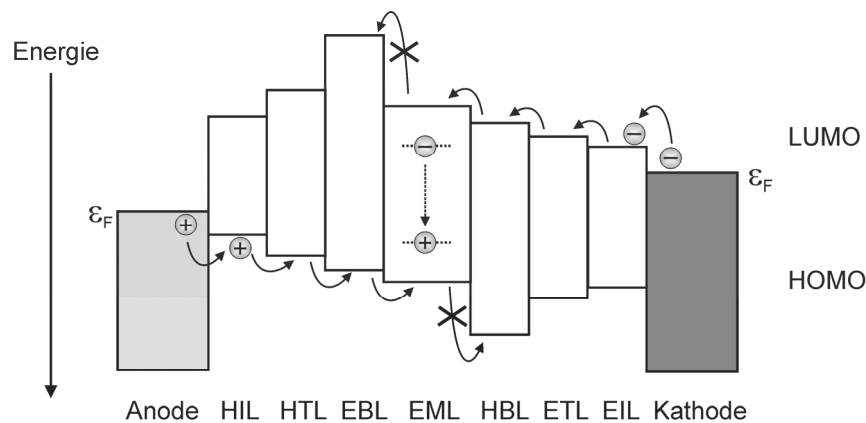


Abbildung 2-5: Deviceaufbau und HOMO-LUMO-Diagramm eines idealisierten 7-Schicht-OLEDs.

Abbildung 2-5 zeigt den Aufbau eines idealisierten OLEDs mit sämtlichen in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 vorgestellten Schichten sowie ihren jeweiligen HOMO- und LUMO-Lagen. Es sei darauf hingewiesen, dass aus produktionstechnischen Gründen in den seltensten Fällen alle abgebildeten Schichten realisiert werden, des Weiteren führt eine hohe Zahl an Schichten zu zusätzlichen Injektionsbarrieren an den auftretenden Grenzflächen. Aus diesem Grund werden oftmals Schichten eingesetzt, die mehrere der gewünschten Anforderungen kombinieren. Beispielsweise führen manche Ladungsträgertransport-schichten nicht nur zum verbesserten Transport von Elektronen bzw. Löchern zur Emissionsschicht, sondern verhindern auch den Weitertransport entgegengesetzt geladener Teilchen und somit deren Entladung an Kathode bzw. Anode.⁹³ Manchmal wird sogar auf eine eigentliche Emissionsschicht verzichtet, der Emitter wird in diesen Fällen in die HTL oder ETL dotiert.⁴⁹

2.4.3 Lichtauskopplung

Wie in Kapitel 2.2 bereits angesprochen wurde, ist es mittlerweile möglich, OLEDs mit internen Quanteneffizienzen von nahezu 1 zu konstruieren. Die entscheidende Limitierung der externen Quantenausbeute ist durch die Lichtauskoppleffizienz χ gegeben, da in konventionell aufgebauten Devices nur etwa 20 % des gebildeten Lichtes nach außen abgestrahlt werden.⁹⁴⁻⁹⁶ Hauptverantwortlich für die hohen Verluste sind die durch die deutlich unterschiedlichen Brechungsindices zwischen den organischen Schichten ($n = 1.7-1.8$) und dem Glassubstrat ($n \approx 1.5$) bzw. dem Substrat und der Umgebungsluft ($n = 1$) hervorgerufenen Lichtreflexionen an den jeweiligen Grenzflächen sowie Lichtabsorptionen der Kathode und die Erzeugung von Plasmonen.^{57,97}

Die Problematik der ineffizienten Lichtauskopplung wurde sowohl auf experimenteller^{94,98,99} als auch auf theoretischer Basis^{97,100,101} untersucht. In den letzten Jahren beschäftigte sich eine Vielzahl von Arbeiten mit Methoden zur Erhöhung der Auskoppleffizienz, eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik findet sich in Referenz 96. Zur Verringerung der Verluste an der Grenzfläche zwischen Substrat und organischen Schichten wurden beispielsweise zusätzliche Pufferschichten aus Materialien mit niedrigem Brechungsindex^{102,103} oder photonische Kristalle^{104,105} eingesetzt. Die Lichtauskopplung aus dem Substrat konnte durch neuartige Substratmaterialien mit hohem Brechungsindex,^{106,107} sowie durch auf das Device platzierte Prismen¹⁰⁸ oder sphärische strukturierte Elemente wie Halbkugeln¹⁰⁹ erhöht werden. Devicestrukturen mit möglichst weit von der Kathode entfernten Emissionsschichten ermöglichen es, Lichtabsorptionen durch das Kathodenmaterial und die Bildung von Plasmonen zu minimieren.¹¹⁰ Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass gezielte Variationen der Dicke der verschiedenen Schichten zu einer Optimierung von χ beitragen.^{100,111} Viele der erwähnten Devicemodifikationen bringen allerdings Nachteile wie den Verlust eines Lambertschen Strahlungsprofils mit sich, was zu einer Blickwinkelabhängigkeit der OLED-Emissionsintensität bzw. -farbe führt.⁵⁷

Eine aktuelle Arbeit bedient sich einer neuartigen Anodenstruktur aus mikrostrukturiertem ITO bedeckt mit einer PEDOT:PSS-Schicht.¹¹² Neben den in Kapitel 2.4.1 erwähnten Vorteilen dient PEDOT:PSS an ITO-freien Stellen als Anodenmaterial. Außerdem weist das Material einen sehr geringen Brechungsindex von 1.42 auf,¹¹³ was entscheidend zur Auskopplung von reflektiertem Licht beiträgt. Durch diese Modifikation und die zusätzliche Verwendung von Mikrolinsen auf dem Glassubstrat konnte die Auskoppleffizienz verglichen mit einem entsprechend aufgebauten unmodifizierten Device bei Erhaltung eines Lambertschen Strahlungsprofils nahezu verdoppelt werden. Die Struktur des eingesetzten Devices ist in Abbildung 2-6 gezeigt.

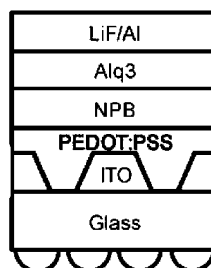


Abbildung 2-6: Aufbau eines Devices mit optimierter Auskoppel-effizienz. Die mikrostrukturierte Anode ist mit einer PEDOT:PSS-Schicht bedeckt, an der Oberfläche des Glassubstrats wurden Mikrolinsen angebracht. LiF/Al: Kathode; Alq3 (Aluminium-tris(8-hydroxy-chinolinat): EML; NPB (N,N'-Bis(naphthalin-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidin): HTL. Aus Referenz 112.

2.5 Weiß emittierende OLEDs

Neben der Verwendung in Displays ist das wichtigste Ziel der OLED-Forschung, effiziente, energiesparende und langlebige Devices für großflächige Beleuchtungsanwendungen zu entwickeln.¹¹⁴ Da für diese Zwecke die Emission von weißem Licht vonnöten ist, sollen im Folgenden einige Möglichkeiten zur Realisierung weiß emittierender OLEDs (WOLEDs) beschrieben werden.

Die vielleicht eleganteste Methode zur Erzeugung von weißem Licht macht sich die Tatsache zunutze, dass viele quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe bei hohen Dotierungskonzentrationen in dünnen Filmen Excimere oder Aggregate^c bilden.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Verglichen mit der Monomerphosphoreszenz zeigen diese Spezies eine deutlich breitere und rotverschobene Emission von teilweise hoher Quantenausbeute. Wird ein geeigneter Pt(II)-Komplex mit blauer Monomeremission in passender Konzentration in einem OLED eingesetzt, so deckt eine ausgewogene Kombination aus Monomer- und Aggregatemission nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich ab und führt somit zu weißer Elektrolumineszenz.^{93, 118-120} Die effizientesten auf diesem Ansatz basierenden OLEDs erreichen externe Quantenausbeuten von 16 % ($\eta_L = 12 \text{ lm/W}$)¹²¹ bzw. 14.5 % ($\eta_L = 17 \text{ lm/W}$),¹²² jeweils bei einer Leuchtdichte von 500 cd/m^2 . Die Farbkoordinaten des von diesen Devices emittierten weißen Lichts waren allerdings optimierungsbedürftig, da zwischen der hochenergetischen Monomeremission und der niederenergetischen Aggregatemission ein nur ungenügend abgedeckter Spektralbereich lag. Dies konnte verbessert werden, indem starke Elektronendonatoren als Matrixmaterialien verwendet wurden, die mit dem als Elektronenakzeptor wirkenden Pt(II)-Komplex emittierende Exciplexe bilden.¹²³ Die Exciplexemission liegt zwischen der Monomer- und der

^c Während manche Arbeiten von Excimeren als einziger bimolekularer Spezies in amorphen Filmen ausgehen,¹²³ schließen andere Studien auch das Vorhandensein von durch schwache Grundzustandswechselwirkungen gebundenen Aggregaten, wie z.B. Dimeren, nicht aus.^{115, 116, 122}

Aggregatmission, wodurch ausreichend intensive Elektrolumineszenz über den gesamten sichtbaren Spektralbereich gewährleistet ist. Zwei der oftmals in solchen OLEDs eingesetzten Pt(II)-Komplexe wurden im Rahmen dieser Arbeit detailliert photophysikalisch untersucht und charakterisiert (siehe Kapitel 6.3 und 7.3).

Andere Ansätze zur Erzeugung weißen Lichts in OLEDs beruhen auf der Kombination von mehreren verschieden emittierenden Materialien. Die zu diesem Zweck bereits vor mehr als zehn Jahren erstmals vorgestellten *stacked Devices* bestehen aus drei nahezu unabhängigen vertikal gestapelten rot, grün und blau emittierenden OLEDs.¹²⁴⁻¹²⁶ Die hierfür notwendigen transparenten Elektroden können aus ITO, dünnen Metall- oder Metalloxidschichten sowie aus organischen p-n-Übergängen bestehen.¹²⁷ Ein Vorteil dieses Aufbaus ist die gesonderte Ansteuerbarkeit jeder Emissionsschicht. Hierdurch kann einer Verfälschung der Emissionsfarbe aufgrund unterschiedlich schneller Alterungsprozesse der jeweiligen emittierenden Spezies durch Variationen der Einsatzspannungen entgegengewirkt werden. Ein kürzlich vorgestelltes stacked WOLED mit rot, grün und blau emittierenden Ir(III)-Komplexen in den jeweiligen Emissionsschichten weist eine externe Quanteneffizienz von 32 % und eine Lichtausbeute von 13 lm/W bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² auf,¹²⁸ ein Device der Firma Novaled erzielt bei gleicher Leuchtdichte sogar eine Effizienz von 38 lm/W, bei einer extrem hohen Lebensdauer von > 100000 h.¹²⁹ Ein Nachteil des stacked-Ansatzes ist sicherlich die Notwendigkeit eines sehr komplizierten und produktionstechnisch aufwändigen Schichtaufbaus, was eine kostengünstige und großflächige Fertigung auch in Zukunft fragwürdig erscheinen lässt.

Eine weitaus einfacher zu realisierende Möglichkeit zur Erzeugung weißen Lichtes besteht in der Dotierung emittierender Spezies in *eine* Schicht eines polymeren Materials oder eines Polymergegemisches. Neben der Verwendung verschieden emittierender phosphoreszierender Materialien in einer Polymermatrix mit hoher Triplettenergie¹³⁰⁻¹³² wurde auch von Devices berichtet, in denen weißes Licht durch kombinierte Emission fluoreszierender Polymere und darin eindotierter phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe erhalten wird.¹³³⁻¹³⁵ Da der Dotierungsgrad oftmals schwer zu steuern ist, können letztere auch chemisch an die Seitenketten eines emittierenden Polymers angebunden werden.^{136,137} Gravierender Nachteil aller auf nur einer Emissionsschicht basierender Devices sind Energietransferprozesse von hochenergetischen zu niederenergetischeren Emittlern, was oftmals zu Effizienzminderungen und einer Abhängigkeit der Emissionsfarbe von der angelegten Spannung führt.

Diese negativen Effekte können durch Verwendung individueller Schichten für die einzelnen emittierenden Spezies vermieden werden. Entsprechende *multi-layer WOLEDs* mit mehreren phosphoreszierenden Emittlern weisen hohe interne Elektrolumineszenzquanteneffizienzen von nahezu 1 auf.¹³⁸ Allerdings wirken sich in diesen Fällen die mangelnde Stabilität bisher erhältlicher blau phosphoreszierender Emittler und das Fehlen geeigneter Matrixmaterialien negativ auf die Lichtausbeute aus und führen zu ungenügend kurzen Devicelebensdauern. Ein neuartiges Devicekonzept ermöglicht hingegen deutlich

längere Lebensdauern und höhere Lichtausbeuten bei gleich bleibend hoher interner Quanteneffizienz, indem ein fluoreszierender blauer Emittor in geringer Konzentration sowie phosphoreszierende Materialien für den roten und grünen Spektralbereich in höheren Konzentrationen eingesetzt werden.¹³⁹ Das zugrunde liegende Prinzip ist in Abbildung 2-7 veranschaulicht: Die nach der Spinstatistik am Rand der EML an Matrixmolekülen gebildeten Singulett-Exzitonen wandern durch Förster-Energietransfer auf den Singulett-Emitter, ein weiterer Energietransfer auf die Triplett-Emitter wird durch Einbau einer Spacer-Matrixschicht verhindert. Da die gebildeten Triplett-Exzitonen deutlich längere Diffusionslängen aufweisen als Singulett-Exzitonen,⁷¹ können erstere trotz der räumlichen Distanz zu den Triplett-Emittern wandern und dort radiativ zerfallen. Energietransfer der Triplett-Exzitonen auf den T_1 des blau fluoreszierenden Singulett-Emitters wird durch dessen geringe Konzentration zwar minimiert, kann aber aufgrund der im Vergleich zum Matrixmaterial und zu den rot und grün phosphoreszierenden Emittern im Allgemeinen niedrigeren T_1 -Energie des Singulett-Emitters nicht vollständig ausgeschlossen werden.

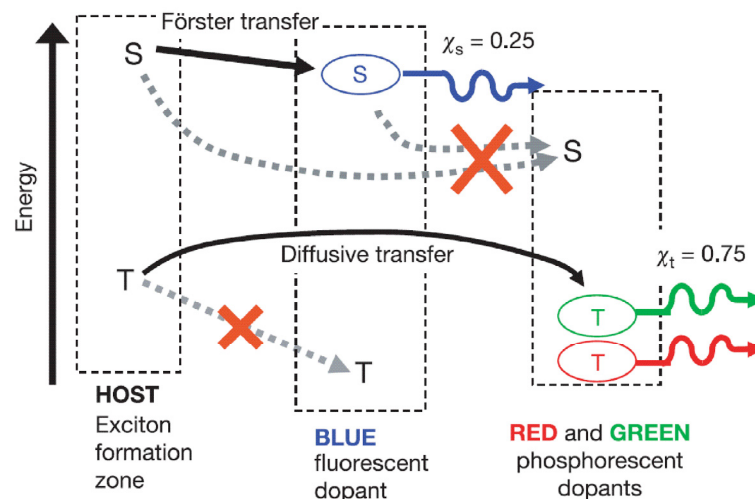


Abbildung 2-7: Energietransferprozesse im kombiniert fluoreszierenden und phosphoreszierenden WOLED von Sun et. al.¹³⁹ Aufgrund der großen Entfernung der rot und grün phosphoreszierenden Emittor von der Exzitonenbildungszone diffundieren nur Triplett-Exzitonen in den G- und R-Bereich. Singulett-Exzitonen werden durch Förster-Energietransfer auf dem blau fluoreszierenden Emittor lokalisiert, ein weiterer Energietransfer auf die Triplett-Emitter wird durch Spacer-Schichten verhindert. Dies ermöglicht eine theoretische interne Quanteneffizienz von 1. Aus Referenz 139.

Von der Arbeitsgruppe um Karl Leo berichtete Weiterentwicklungen dieses Prinzips nutzen Singulett-Emitter mit geringem S_1 - T_1 -Abstand, um derartige effizienzmindernende Energietransferprozesse der Triplett-Exzitonen auf den T_1 -Zustand des fluoreszierenden Materials zu verhindern.^{127,140,141} Folglich können die zu 25 % gebildeten Singulett-Exzitonen auf dem blau fluoreszierenden Emittor radiativ rekombinieren und die zu 75 % gebildeten Triplett-Exzitonen auf den grün und rot phosphoreszierenden Materialien, was

zu einer prinzipiellen Rekombinationswahrscheinlichkeit von 1 führt. Bei einer Helligkeit von 1000 cd/m^2 konnte auf diese Weise ein weiß emittierendes Device mit einer externen Quanteneffizienz von 16.1 % und einer Lichtausbeute von 37.5 lm/W realisiert werden.¹⁴⁰

Der aktuelle Meilenstein in Sachen weiß emittierender OLEDs wurde ebenfalls von der Leo-Gruppe gesetzt.¹⁴² Ihr Device beinhaltet drei blau, grün und rot phosphoreszierende Ir(III)-Komplexe in verschiedenen, durch Pufferschichten voneinander getrennten Emissionsschichten, p- und n-dotierte Ladungsträgertransportschichten sowie mehrere der in Kapitel 2.4.3 beschriebenen Ansätze zur Steigerung der Auskoppelleffizienz. Auf diese Weise wurde eine Lichtausbeute von 90 lm/W ($\eta_{\text{ext}} = 34 \%$) bei 1000 cd/m^2 erzielt, wozu nur eine sehr geringe Spannung von etwa 3 V notwendig war. Diese Werte machen deutlich, dass OLEDs sich zu hocheffizienten und energiesparenden Lichtquellen entwickelt haben und auch den Vergleich mit Leuchtstoffröhren mittlerweile nicht mehr scheuen müssen.

2.6 Lichtemittierende Elektrochemische Zellen

Während die verschiedenen Schichten in OLEDs aus elektrisch neutralen Molekülen bestehen, sind für so genannte lichtemittierende elektrochemische Zellen (*light emitting electrochemical cells* – LECs) ionische und somit im elektrischen Feld bewegliche Spezies notwendig.¹⁴³⁻¹⁴⁶ Konventionelle LECs nutzen hierbei elektrisch neutrale lichtemittierende Polymere, die mit eindotierten anorganischen Salzen die Emissionsschicht bilden.^{144,147} Nach Anlegen einer externen Spannung wandern die Kationen bzw. Anionen des Salzes zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode, wodurch aufgrund der typischerweise sehr hohen Ionendichte ein starkes internes elektrisches Feld ausgebildet wird.¹⁴⁸ Nach der Ladungstrennung kommt es zu konsekutiven Oxidations- und Reduktionsprozessen der Polymere durch die jeweiligen Ionen, was auch als p-Dotierung im Anodenbereich und n-Dotierung im Kathodenbereich beschrieben werden kann. Diese elektrochemische Dotierung kann analog zu der in Kapitel 2.4.2 beschriebenen chemischen Dotierung von Ladungstransportmaterialien verstanden werden. An den Grenzschichten zwischen den dotierten Bereichen und den jeweiligen Elektroden liegen Ohmsche Kontakte vor, wodurch eine sehr effiziente Ladungsträgerinjektion gewährleistet ist.¹⁴⁹ Nach dem Anwachsen der p- und n-dotierten Regionen finden Ladungsträgerrekombination und Lichtemission an der Grenzschicht der dotierten Bereiche (*p-n-junction*) statt.¹⁴⁶

In den letzten Jahren wurden mit Salzen dotierte Polymere als emittierende Spezies in LECs nahezu vollständig durch ionische Übergangsmetallkomplexe ersetzt. Analog zur Situation in OLEDs erlauben sie eine theoretisch vierfach höhere interne Quanteneffizienz (siehe Kapitel 2.3), außerdem ist die Zugabe eines zusätzlichen Salzes nicht mehr

notwendig. Diese auch als *solid-state electroluminescent devices* bezeichneten Leuchtquellen enthalten neben einem geladenen Triplet-Emitter mit beweglichem Gegenion oftmals in geringer Konzentration ein nichtkonjugiertes Polymer mit hoher Triplettenenergie wie PMMA (Polymethylmethacrylat), dessen Zugabe zu einer verbesserten Filmbildung und einer Erhöhung der Langzeitstabilität führt.^{143, 150-152} Eine zusätzliche Schicht aus PEDOT-PSS kann zusätzlich – wie in Kapitel 2.4.1 gezeigt – die Lochinjektion optimieren.^{153, 154} Neben kationischen Ru(II)-Komplexen^{143, 152, 155, 156} haben sich aufgrund ihrer oftmals sehr hohen Emissionsquantenausbeuten und kurzen Emissionsabklingdauern vor allem ionische Ir(III)-Komplexe als effizienteste Emitter in LECs herausgestellt.^{146, 153, 154, 157, 158} Ein vor kurzem vorgestelltes Device mit dem grün emittierenden kationischen Ir(III)-Komplex $[\text{Ir}(\text{4,6-dFppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+$ (4,6-dFppy = (4',6'-Difluorophenyl)pyridinat, dtb-bpy = Di-*tert*-butyl-2,2'-Bipyridin) erreicht eine für LECs außergewöhnlich hohe externe Quanteneffizienz von 15 % und eine Lichtausbeute von 38 lm/W.¹⁵³ Durch geringprozentige Dotierung eines kationischen rot emittierenden Ir(III)-Komplexes in einen ebenfalls positiv geladenen grün-blau emittierenden Vertreter konnte auf Basis einer LEC erstmals weißes Licht mit $\eta_{\text{ext}} = 4.0 \%$ und $\eta_{\text{lum}} = 7.8 \text{ lm/W}$ erzeugt werden.¹⁵⁹ In beiden Fällen lag die angelegte Spannung bei nur 3 V.

Ein großer Vorteil von LECs gegenüber OLEDs ist ihr einfacher Aufbau aus meist nur einer organischen Schicht. Die dadurch möglichen kostengünstigen nasschemischen Fertigungstechniken machen sie vor allem für großflächige Beleuchtungsanwendungen interessant. Da die hohen internen elektrischen Feldstärken die Barrieren für die Ladungsträgerinjektion stark erniedrigen, sind nur geringe Betriebsspannungen notwendig, außerdem können weitaus höhere Schichtdicken ohne Effizienzeinbußen realisiert werden. Aufgrund der elektrochemischen Natur der Ladungsträgerinjektion kann auf oxidationslabile Kathodenmaterialien mit geringer Austrittsarbeit verzichtet werden.¹⁴³ Selbst Edelmetalle wie Ag oder Au sind geeignet¹⁴⁶ und ermöglichen Devices, die an Luftatmosphäre betrieben werden können und kostspielige Verkapselungsverfahren überflüssig machen.

Die Lebensdauern von LECs sind denen entsprechender OLEDs dagegen noch deutlich unterlegen, was auf getrenntes Auskristallisieren der in der organischen Schicht vorhandenen Spezies¹⁶⁰ oder Zersetzungsprozesse der geladenen Übergangsmetallkomplexe¹⁵⁴ zurückgeführt wurde. Diese Effekte konnten durch Verwendung sperriger und sterisch abschirmender Liganden verringert werden.^{161, 162} Größter Nachteil der LECs ist eine teilweise sehr lange Zeitdauer vom Anlegen der Spannung bis zum Erreichen eines konstanten Leuchtens, die so genannte *turn-on time*. Diese hängt stark von der Mobilität des Gegenions ab und kann sich von Sekunden bis hin zu Stunden erstrecken.^{143, 146} Eine Verringerung der Dicke der Emissionsschicht¹⁶³ und eine starke kurzzeitige Erhöhung der Einsatzspannung¹⁶⁴ führten zwar zu einer Verringerung der *turn-on time*, allerdings auf Kosten der Devicelebensdauer. Ein vielversprechenderer Ansatz liegt in der Dotierung

ionischer Flüssigkeiten in die organische Schicht, auf diese Weise konnte die turn-on time um zwei Größenordnungen verkürzt werden.^{165,166}

3. Photophysikalische Grundlagen

Die Grundlage des in Kapitel 2.3 geschilderten Triplett-Harvesting-Effektes zur Steigerung der internen Elektrolumineszenzquanteneffizienz in OLEDs ist die Verwendung phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe mit hoher Photolumineszenzquantenausbeute als Emmitter. In diesem Kapitel sollen die physikalischen Ursachen des Auftretens von Phosphoreszenz sowie die Photophysik der radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsprozesse in Übergangsmetallkomplexen erläutert werden.

3.1 Der T_1 -Zustand in Übergangsmetallkomplexen

Die elektronische Anregung eines Moleküls mit einem closed-shell Singulett-Grundzustand durch Absorption von Licht passender Energie führt zur Anhebung eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes Molekülorbital. Aufgrund der beiden ungepaarten Elektronen liegt das Molekül nun in einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand mit einer Gesamtspinzustandszahl (S) von 0 und einer Multiplizität (M) von 1 vor, oder in einem Triplett-Zustand mit $S = 1$ und $M = 3$. Diese Situation ist vollkommen analog zu der in Kapitel 2.3 beschriebenen Exzitonenbildung aus Elektron und Loch. Da die Extinktionskoeffizienten von Singulett-Triplett-Übergängen allerdings selbst in Übergangsmetallkomplexen mit starker Spin-Bahn-Kopplung viel geringer sind als die von Singulett-Singulett-Übergängen,⁷⁵ liegen die optisch angeregten Zustände bei entsprechend hoher Anregungsenergie – im Gegensatz zur in Kapitel 2.3 beschriebenen Elektrolumineszenzanregung – *nicht* entsprechend der Spinstatistik vor, sondern nahezu quantitativ als Singuletts. Die ablaufenden Prozesse sind in dem als Jablonski-Diagramm bezeichneten Energieniveauschema in Abbildung 3-1 dargestellt. Nach der innerhalb von Femtosekunden stattfindenden Lichtabsorption in höher liegende Singulett-Zustände S_n kommt es zu schnellen isoenergetischen inneren Konversionsprozessen (IC) in einen vibrationsangeregten Zustand des tiefsten Singuletts S_1 , gefolgt von schneller innerer Vibrationsrelaxation (IVR) in den entsprechenden Schwingungsgrundzustand.⁵¹

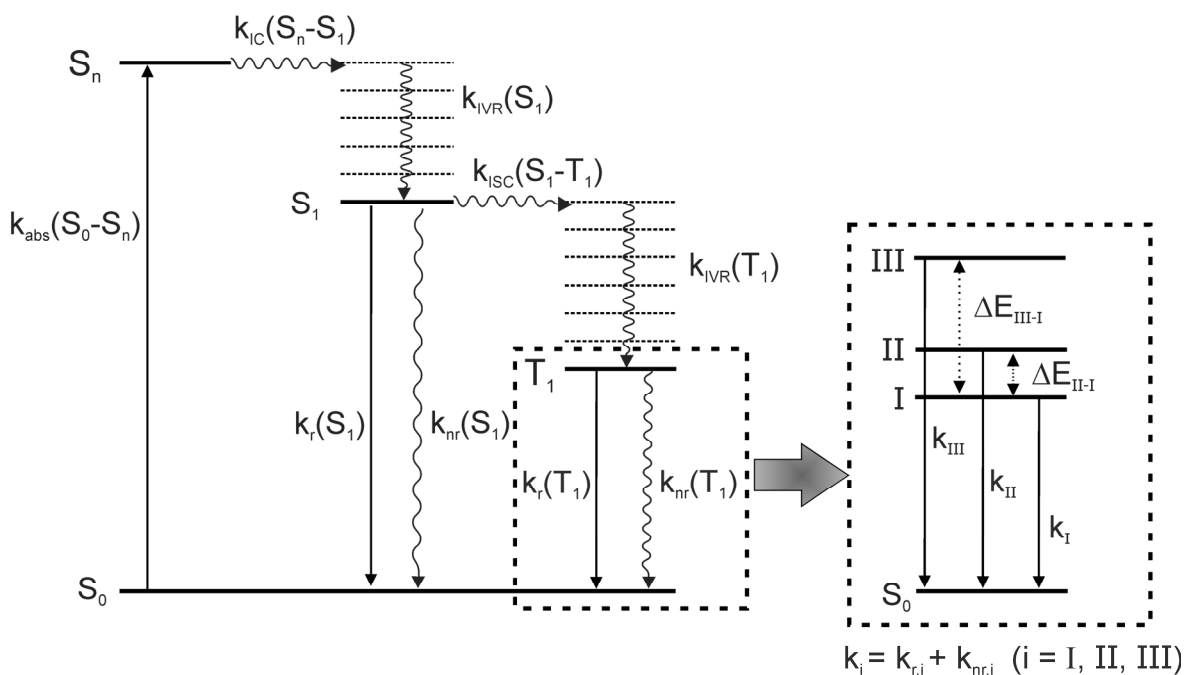


Abbildung 3-1: Jablonski-Diagramm eines Übergangsmetallkomplexes. Die ablaufenden Prozesse werden im Text erläutert.

Die folgenden Prozesse entsprechen den nach Elektrolumineszenzanregung stattfindenden: Da die Spin-Bahn-Kopplung des Zentralmetallions zu einer teilweisen Aufhebung des Übergangsverbotes zwischen Singulett und Triplett führt (siehe Kapitel 4), tritt schnelles isoenergetisches Intersystem-Crossing (ISC) in einen vibrationsangeregten Zustand des tiefsten Triplets T_1 ein, wiederum gefolgt von IVR in den Schwingungsgrundzustand. Da die energetische Aufspaltung $\Delta E(S_1-T_1)$ in Übergangsmetallkomplexen deutlich kleiner ist als in organischen Molekülen, läuft der IVR-Prozess in ersteren aufgrund der geringeren Anzahl der zur Desaktivierung in den Schwingungsgrundzustand benötigten Phononen/Vibrationen weitaus schneller ab.^{42,51,75}

Aus der homogenen Linienbreite des S_1 -Ursprungs in hochaufgelösten Tieftemperaturanregungsspektren konnten für Pt(II)-Komplexe ISC-Zeiten zwischen 50 und 500 fs abgeschätzt werden.^{167,168} Aktuelle spektroskopische Untersuchungen der Relaxationsprozesse in Ir(III)-Komplexen zeigen, dass auch in diesen Fällen sowohl die ISC- (< 1 ps), als auch die IC/IVR-Prozesse (< 10 ps) extrem kurze Zeitkonstanten aufweisen¹⁶⁹⁻¹⁷² und deutlich schneller sind als typische radiative Desaktivierungsprozesse aus dem S_1 -Zustand (≈ 1 ns). Aus diesem Grund sollte die in manchen Arbeiten berichtete Fluoreszenz von Pt(II)-^{173,174} und Ir(III)-Komplexen¹⁷⁵ sehr kritisch betrachtet werden.

Die vielleicht wichtigste Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung ist eine drastische Erhöhung der Rate der als Phosphoreszenz bezeichneten radiativen Desaktivierung aus dem T_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 . Die Quantenausbeute der Photolumineszenz (Phosphoreszenz) ϕ_{PL} ist in diesem Fall durch Gleichung (3.1) gegeben:⁵¹

$$\phi_{PL} = \frac{k_{ISC}(S_1 - T_1)}{k_{ISC}(S_1 - T_1) + k_r(S_1) + \sum_i k_{nr,i}(S_1)} \cdot \frac{k_r(T_1)}{k_r(T_1) + \sum_j k_{nr,j}(T_1)} \quad (3.1)$$

$k_{ISC}(S_1 - T_1)$ bezeichnet die $S_1 \rightarrow T_1$ Intersystem-Crossing Rate, $k_r(S_1)$ und $k_r(T_1)$ sind die Ratenkonstanten für die radiativen Übergänge aus dem S_1 - bzw. dem T_1 -Zustand in den Singulett-Grundzustand S_0 (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz). $\sum_i k_{nr,i}(S_1)$ und $\sum_j k_{nr,j}(T_1)$ stehen für alle stattfindenden nichtradiativen Desaktivierungsprozesse in den S_0 . Da in Übergangsmetallkomplexen, wie oben erwähnt, gilt, dass $k_{ISC}(S_1 - T_1) \gg k_r(S_1)$, $\sum_i k_{nr,i}(S_1)$, kann Gleichung (3.1) vereinfacht werden:

$$\phi_{PL} = \frac{k_r(T_1)}{k_r(T_1) + \sum_j k_{nr,j}(T_1)} = k_r(T_1) \cdot \tau_{em} \quad (3.2)$$

τ_{em} steht für die Abklingdauer der Phosphoreszenz. Während in organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen oftmals extrem langsam abklingende Phosphoreszenz mit Zeitkonstanten im Sekundenbereich gefunden wird, führt die starke Erhöhung von $k_r(T_1)$ in Übergangsmetallkomplexen zu τ_{em} -Werten im Mikrosekundenbereich.⁷⁵ Falls im Folgenden von k_r und k_{nr} gesprochen wird, so sind ausschließlich radiative und nicht-radiative Prozesse aus dem T_1 -Zustand gemeint.

In der bisherigen Diskussion wurde vereinfachend vom T_1 als einem Triplett-Zustand gesprochen, allerdings sind die drei T_1 -Subniveaus selbst in organischen Molekülen aufgrund von Spin-Spin-Wechselwirkungen nicht entartet, sondern um einen geringen energetischen Betrag aufgespalten.⁵¹ In Übergangsmetallkomplexen führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer deutlichen Erhöhung dieser Aufspaltung, der so genannten Nullfeldaufspaltung (*zero-field splitting*, ZFS), die durch die Parameter ΔE_{II-I} und $\Delta E_{III-I} = \Delta E(ZFS)^d$ gekennzeichnet ist (siehe Abbildung 3-1).^{42,75} Neben unterschiedlichen energetischen Stabilisierungen führt die SOC im Allgemeinen auch zu unterschiedlich schneller Besetzung der T_1 -Unterzustände durch individuelle ISC-Raten aus dem S_1 ,¹⁷⁰ sowie zu unterschiedlichen radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsraten in den Grundzustand (siehe Kapitel 3.6.2 und 4).^{75,167}

3.2 Orbitalnatur der elektronischen Zustände

In erster Näherung können die Orbitale eines Übergangsmetallkomplexes in Molekülorbitale der Liganden und Atomorbitale des Zentralmetallions aufgeteilt werden. Der Ein-

^d Im Folgenden werden die T_1 -Subniveaus gemäß ihrer energetischen Reihenfolge als I, II und III bezeichnet.

fluss der Liganden auf die äußeren Orbitale des Metallzentrums kann durch die Ligandenfeldtheorie^{176,177} beschrieben werden, in der neben elektrostatischen auch gewisse kovalente Wechselwirkungen zwischen Zentralion und Liganden berücksichtigt werden.¹⁷⁸

Besondere Relevanz für die photophysikalischen Eigenschaften haben die auch als Grenzorbitale bezeichneten höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Orbitale, aus denen die energetisch tief liegendsten elektronisch angeregten Zustände hervorgehen. Bei diesen Orbitalen handelt es sich in der Regel um besetzte π - bzw. unbesetzte π^* -Orbitale der so genannten chromophoren Liganden sowie um besetzte d- bzw. unbesetzte d^* -Orbitale des Zentralmetallions, die im Gegensatz zum ligandenfreien Ion nicht mehr energetisch entartet sind. Die π - bzw. π^* -Orbitale von auch als Hilfsliganden bezeichneten nicht-chromophoren Liganden liegen bei sehr niedriger bzw. hoher Energie, somit haben diese Liganden in erster Näherung keinen Einfluss auf die niedrigsten elektronischen Zustände. Durch ihre Ligandenfeldstärke können sie allerdings die energetische Aufspaltung der Zentralmetall-d-Orbitale beeinflussen.¹⁷⁹⁻¹⁸¹ In der in Abbildung 3-2 gezeigten stark vereinfachten Darstellung wird die Konstruktion elektronischer Zustände aus einem π -, einem π^* -, einem d- sowie einem d^* -Orbital veranschaulicht. Die exakte energetische Reihenfolge der Orbitale hängt dabei sowohl vom Zentralmetallion und seiner Koordinationsgeometrie als auch von den Ligandenfeldstärken und Bindungseigenschaften der Liganden ab (siehe Kapitel 4.6).

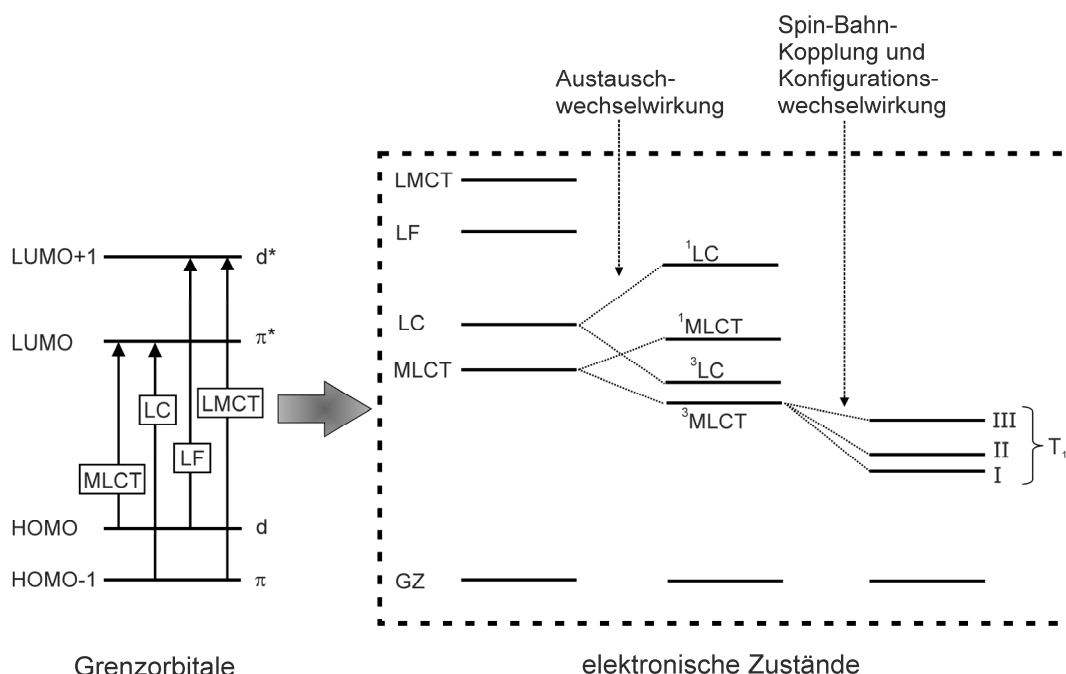


Abbildung 3-2: Vereinfachte Darstellung der Grenzorbitale eines Übergangsmetallkomplexes und der Konstruktion von Zuständen durch Einelektronenanregung in einem System aus jeweils einem besetzten π - und d-Orbital sowie jeweils einem unbesetzten π^* - und d^* -Orbital. Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den beiden ungepaarten Elektronen führt zu einer energetischen Aufspaltung zwischen Triplett und entsprechendem Singulett, Spin-Bahn-Kopplung verursacht außerdem eine Zunahme der Aufspaltung der Subniveaus des emittierenden Triplets.

Man unterscheidet die durch Anregung eines Elektrons hervorgehenden elektronischen Zustände in LF-, LC-, MLCT- und LMCT-Zustände. Mit LF abgekürzte Ligandenfeld-Zustände (oft auch als metallzentrierte oder dd^* -Zustände bezeichnet) entstehen durch Anregung eines Elektrons aus einem besetzten in ein unbesetztes d-Orbital. Da die entsprechenden Übergänge paritätsverboten sind, weisen sie meist nur sehr geringe Oszillatorstärken auf.¹⁸² In typischen OLED-Emittern liegen die d^* -Orbitale aufgrund der hohen Ligandenfeldstärken der üblicherweise verwendeten Liganden im Allgemeinen bei sehr hohen Energien, weshalb LF-Zustände in diesen Fällen nicht zu den energetisch tief liegenden Zuständen zählen.⁷⁵ Wie in Kapitel 3.6 gezeigt wird, können sie allerdings deutlichen Einfluss auf nichtradiative Desaktivierungsprozesse haben, falls sie energetisch ausreichend nahe am T_1 -Zustand liegen und bei Raumtemperatur thermisch besetzt werden können.

Ligandenzentrierte (LC) Zustände entsprechen weitgehend einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung an einem Liganden. Da auch im Falle typischer LC-Übergänge oftmals Ladungsdichte innerhalb des Liganden verschoben wird, wird in diesen Fällen gelegentlich die Bezeichnung ILCT (Intra-Ligand Charge-Transfer) verwendet.^{168,183,184} Bei heteroleptischen Komplexen ist außerdem eine elektronische Anregung aus einem π -Orbital eines Liganden in das π^* -Orbital des anderen Liganden möglich, in diesem Fall spricht man von einem Ligand-zu-Ligand Charge-Transfer (LL'CT) Übergang.^{185,186}

Wird dagegen während des elektronischen Übergangs in nennenswertem Maße Ladungsdichte vom Zentralmetallion in ein unbesetztes π^* -Orbital eines Liganden übertragen, handelt es sich um einen Metall-zu-Ligand Charge-Transfer (MLCT) Übergang.¹⁸² Der umgekehrte Prozess, beschrieben durch einen Ligand-zu-Metall Charge-Transfer (LMCT) Übergang, erfordert koordinierende Liganden mit freien Elektronenpaaren hoher Energie (z.B. schwefel- oder selenhaltige Liganden) oder ein Zentralmetallion in hoher Oxidationsstufe mit tief liegenden d^* -Orbitalen (z.B. Mn(VII) oder Pt(IV)).¹⁸⁷ Beides ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe nicht der Fall, weshalb entsprechende LMCT-Zustände bei sehr hohen Energien liegen und nicht weiter betrachtet werden.

Die im Rahmen eines einfachen HOMO-LUMO-Bildes konstruierten elektronischen Zustände lassen Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen außer Acht. Bei Berücksichtigung dieser Effekte durch die klassische Coulomb- und die schon in den Kapiteln 2.3 und 3.1 angesprochene nicht-klassische Austauschwechselwirkung wird die energetische Entartung von Singulett- und korrespondierendem Triplett-Zustand aufgehoben, der Triplett liegt nun um einen zweimal dem Austauschintegral entsprechenden Energiebetrag tiefer.⁸² Die exakte Größe des Austauschintegrals und somit der S_1 - T_1 -Aufspaltung wird durch den Überlapp der beteiligten Grenzorbitale bestimmt.⁵¹ Dieser Überlapp nimmt mit steigendem Charge-Transfer-Charakter des elektronischen Zustandes ab, was zur Verringerung des Austauschintegrals und von $\Delta E(S_1-T_1)$ führt. Wie in Abbildung 3-2 gezeigt, weist ein MLCT-Zustand somit kleinere Singulett-Triplett-Aufspaltungen auf als

ein entsprechender LC-Zustand, da die ungepaarten Elektronen in ersterem Fall räumlich weiter voneinander entfernt sind und weniger stark wechselwirken.^{75,167,188}

Die in Abbildung 3-2 gezeigte und oben diskutierte Darstellung ist allerdings stark vereinfacht, da es sich bei den Molekülorbitalen in Übergangsmetallkomplexen nicht um reine Ligand- π - bzw. Metall-d-Orbitale handelt, und somit aufgrund von Konfigurationswechselwirkungseffekten auch nicht um reine LC- bzw. MLCT-Zustände (siehe Kapitel 4). Des Weiteren führt – wie bereits mehrfach erwähnt – die starke durch das Zentralmetallion induzierte Spin-Bahn-Kopplung zu einer Mischung von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, was in einer energetischen Stabilisierung des T_1 und einer oftmals signifikanten Nullfeldaufspaltung in Unterzustände resultiert. Es konnte gezeigt werden, dass ein empirischer Zusammenhang zwischen der Größe der Gesamt nullfeldaufspaltung $\Delta E(ZFS)$ und der Orbitalnatur des emittierenden Zustandes besteht.^{42,75,167,189,190} Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3-3 veranschaulicht.

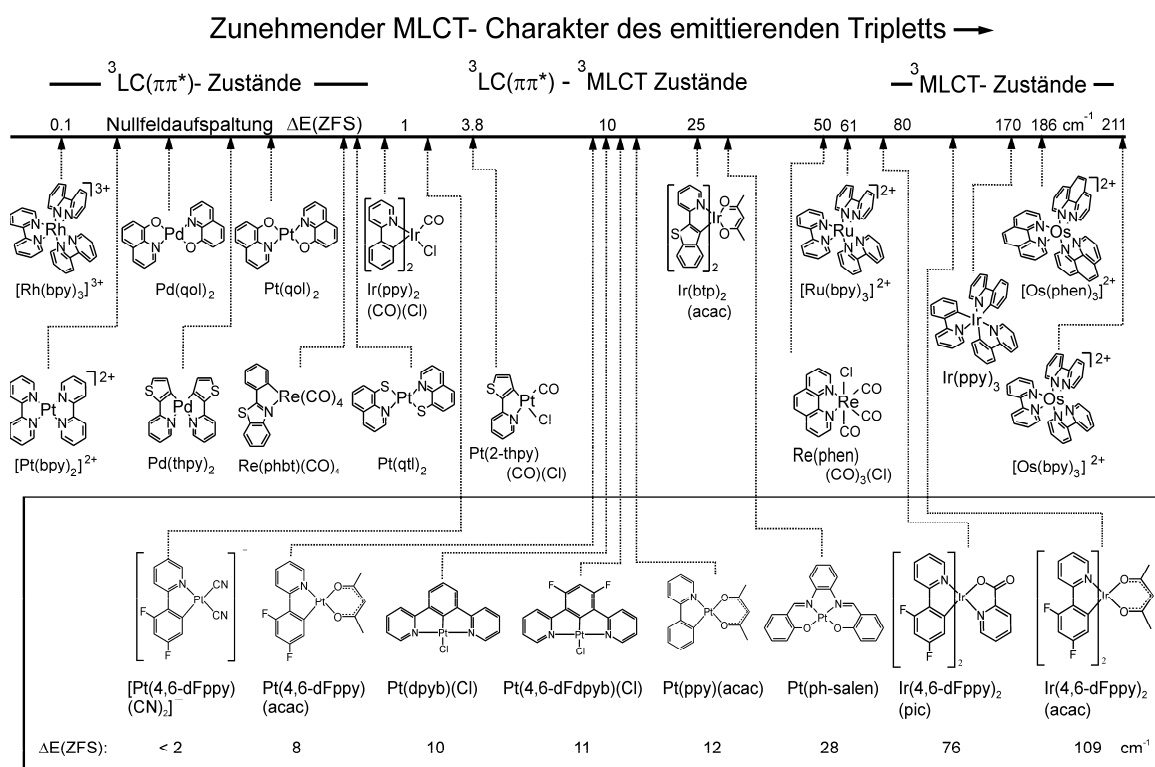


Abbildung 3-3: Einordnungsschema organometallischer Triplett-Emitter nach steigender Nullfeldaufspaltung $\Delta E(ZFS)$ des emittierenden Zustandes T_1 .^{42,75,167,189,190} Die Größe der Aufspaltung spiegelt den MLCT-Charakter des T_1 und die Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz mit höher liegenden Zuständen wider. In dem Kasten am unteren Bildrand sind ausgewählte Substanzen gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden.

Während Übergangsmetallkomplexe mit T_1 -Zuständen von hauptsächlich liganden-zentriertem Charakter kleine Nullfeldaufspaltungen aufweisen ($\Delta E(ZFS) < 10 \text{ cm}^{-1}$), wurden für typische MLCT-Emitter Aufspaltungen zwischen 50 und etwa 200 cm^{-1}

gefunden. Verbindungen mit im Zwischenbereich liegenden $\Delta E(ZFS)$ -Werten können als LC-Emitter mit moderatem bis signifikantem MLCT-Charakter oder *vice versa* als MLCT-Emitter mit LC-Beimischung klassifiziert werden.

Die Größe der Nullfeldaufspaltung und somit das Ausmaß des MLCT-Charakters des T_1 -Zustandes können zur Quantifizierung der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz des T_1 mit höher liegenden Zuständen herangezogen werden, da eine Vergrößerung der Nullfeldaufspaltung im Allgemeinen mit einer Erhöhung der thermalisierten Phosphoreszenzrate und der $S_1 \rightarrow T_1$ -Intersystem-Crossing-Rate einhergeht. Für eine detaillierte Diskussion und weitere Aspekte des Einflusses von Spin-Bahn-Kopplung auf die Eigenschaften der T_1 -Subniveaus von Übergangsmetallkomplexen sei auf Kapitel 4 verwiesen.

3.3 Thermalisierte Emissionsabklingdauer

Bereits in Kapitel 3.1 wurde geschildert, dass Spin-Bahn-Kopplung im Allgemeinen nicht nur zu einer unterschiedlichen energetischen Stabilisierung der drei T_1 -Subniveaus, sondern auch zu jeweils unterschiedlichen radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsraten führt. Für die Gesamtdesaktivierungsrate k_i des T_1 -Unterzustandes i ($i = \text{I, II, III}$) gilt:

$$k_i = k_{r,i} + k_{nr,i} = \frac{1}{\tau_{r,i}} + \frac{1}{\tau_{nr,i}} = \frac{1}{\tau_i} \quad (3.3)$$

$k_{r,i}$ und $k_{nr,i}$ bezeichnen die jeweiligen individuellen radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsraten, $\tau_{r,i}$ und $\tau_{nr,i}$ die entsprechenden Abklingdauern. Falls sich die Triplet-Unterniveaus im thermischen Gleichgewicht befinden, gilt für die gemessene thermalisierte Gesamtdesaktivierungsrate:

$$k_{therm} = \frac{1}{\tau_{therm}} \quad (3.4)$$

Verantwortlich für die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes sind Spin-Gitter-Relaxationsprozesse (siehe Kapitel 3.4). Unter der Annahme einer schnellen und vollständigen Thermalisierung kann die Besetzungsdynamik dieses Drei-Niveau-Systems durch Gleichung (3.5) beschrieben werden:^{191,192}

$$\frac{dN}{dt} = -k_{therm}N = -\sum_i k_i n_i \quad (3.5)$$

n_i ist die Boltzmann-Besetzungszahl von Zustand i ($i = \text{I, II, III}$), N die Gesamtzahl angeregter Zustände und t die Zeit. Das Einführen von Boltzmannfaktoren führt zu relativen Besetzungszahlen der Unterzustände

$$\frac{n_I}{n_{II}} = \exp\left(\frac{\Delta E_{II-I}}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

$$\frac{n_I}{n_{III}} = \exp\left(\frac{\Delta E_{III-I}}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

mit ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} als den Energiedifferenzen zwischen den Subniveaus I und II bzw. I und III, der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Einsetzen der Gleichungen (3.6) und (3.7) in Gleichung (3.5) liefert unter Berücksichtigung von $N = \sum_i n_i$ folgenden

Ausdruck zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer in einem System der T_1 -Unterzustände I, II und III:¹⁹¹⁻¹⁹³

$$\tau_{therm} = \frac{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E_{II-I}}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\Delta E_{III-I}}{k_B T}\right)}{k_I + k_{II} \exp\left(-\frac{\Delta E_{II-I}}{k_B T}\right) + k_{III} \exp\left(-\frac{\Delta E_{III-I}}{k_B T}\right)} \quad (3.8)$$

Eine Messung der thermalisierten Abklingdauer in einem größeren Temperaturbereich ermöglicht durch Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten somit die Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} und der individuellen Desaktivierungskonstanten k_I , k_{II} und k_{III} . Letztere werden dabei als temperaturunabhängig approximiert, was für die radiativen Raten in guter Näherung zutrifft (siehe Kapitel 4). Im Hinblick auf die nichtradiativen Raten muss diese Annahme mit Hinweis auf die Erläuterungen in Kapitel 3.6 allerdings mit gewissen Vorbehalten betrachtet werden.

Selbst wenn die Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer nur im Bereich tiefer Temperaturen bestimmt wird, liefert eine Extrapolation der angepassten Funktion auf Raumtemperatur wertvolle Hinweise über die Lage weiterer Zustände: Weicht der berechnete Wert nur gering vom bei 300 K gemessenen ab, werden die photophysikalischen Eigenschaften auch bei Raumtemperatur in Allgemeinen hauptsächlich durch den T_1 -Zustand bestimmt. Ist der gemessene Wert dagegen deutlich kürzer als der berechnete, deutet dies womöglich (aber nicht notwendigerweise, siehe Kapitel 8.4.3) auf die thermische Besetzung eines zusätzlichen elektronischen Zustandes hin. Eine gleichzeitige Verringerung der Emissionsquantenausbeute mit steigender Temperatur ist gegebenenfalls ein Anzeichen von in Kapitel 3.6.1 geschilderter Emissionslöschung durch einen metallzentrierten $^3dd^*$ -Zustand. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie dieses Zustandes ist Gleichung (3.8) entsprechend auf ein Vier-Niveau-System zu erweitern.

3.4 Spin-Gitter-Relaxation

In Kapitel 3.1 wurde geschildert, dass die T_1 -Unterzustände im Allgemeinen unterschiedlich schnell durch individuelles Intersystem-Crossing aus dem S_1 -Zustand besetzt werden. Unmittelbar nach den ISC-Prozessen (und der darauf folgenden inneren Vibrationsrelaxation) liegen die Subniveaus somit nicht im thermischen Gleichgewicht vor.^{170,167,194} Für die Einstellung eines thermischen Gleichgewichtes sind durch niederfrequente Gitterschwingungen (Phononen) zwischen Emittiermolekül und Matrix-Gitter vermittelte Prozesse notwendig, welche als Spin-Gitter-Relaxation (*spin-lattice relaxation*, SLR) bezeichnet werden.¹⁹⁵⁻¹⁹⁹ In der Fachliteratur haben sich drei hierfür relevante Prozesse etabliert, die durch unterschiedlich ausgeprägte Abhängigkeiten von der Temperatur und den energetischen Abständen der beteiligten Unterzustände gekennzeichnet sind. Diese im Folgenden erläuterten Prozesse sind in Abbildung 3-4 schematisch dargestellt.

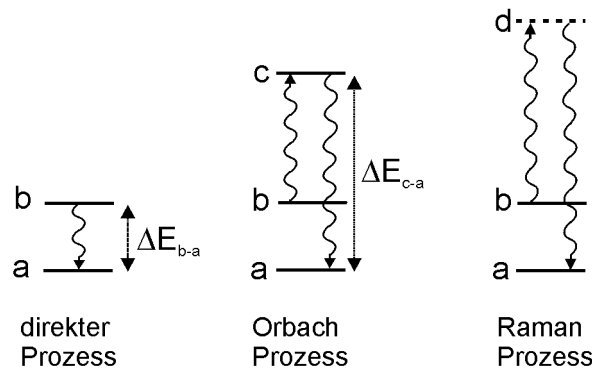


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung des direkten, des Orbach- und des Raman-Prozesses der Spin-Gitter-Relaxation. a , b und c repräsentieren reale elektronische Zustände, während d ein virtuelles Niveau beschreibt (nach Ref. 200).

Direkter Prozess

Der direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation von Zustand b nach Zustand a kann durch eine resonante Ein-Phononen-Emission der Energie ΔE_{b-a} beschrieben werden. Bei ausreichender thermischer Energie ist auch der umgekehrte Prozess durch eine entsprechende Ein-Phononen-Absorption möglich. Für die Gesamtrate des direkten Prozesses gilt:^{196,200,201}

$$k_{b-a}^{slr}(\text{direkt}) = C_{b-a} (\Delta E_{b-a})^3 \coth\left(\frac{\Delta E_{b-a}}{2k_B T}\right) \quad (3.9)$$

Die Proportionalitätskonstante C_{b-a} kann geschrieben werden als^{200,201}

$$C_{b-a} = \frac{3}{2} \frac{|\langle b|V|a \rangle|^2}{\pi \hbar^4 \rho c^5} \quad (3.10)$$

mit dem Kopplungsmatrixelement $\langle b|V|a \rangle$ der Zustände b und a und V als Störoperator,²⁰² sowie der Schallgeschwindigkeit in der jeweiligen Matrix c und der Massendichte des Kristalls ρ .

Orbach-Prozess

Während die Spin-Gitter-Relaxation bei sehr niedrigen Temperaturen im Allgemeinen durch den direkten Prozess dominiert wird, wächst mit steigender Temperatur der Beitrag des so genannten Orbach-Prozesses. Hierbei handelt es sich, wie in Abbildung 3-4 gezeigt, um einen Zwei-Phononen-Prozess, weshalb für die Relaxation zwischen den Zuständen b und a die Beteiligung eines höher liegenden realen Zustandes c notwendig ist. Im Rahmen des „Abwärtsprozesses“ wird ein Phonon der Energie ΔE_{c-b} absorbiert und ein weiteres der Energie ΔE_{c-a} emittiert, bei höheren Temperaturen ist auch der „Aufwärtsprozess“ zu berücksichtigen. Da die im Rahmen der klassischen Orbach-Theorie²⁰³⁻²⁰⁵ gemachten Näherungen ($\Delta E_{b-a} \ll \Delta E_{c-b} \approx \Delta E_{c-a}$) für die emittierenden Triplet-Zustände vieler Übergangsmetallkomplexe nicht gültig sind, wurde ein verallgemeinerter Formalismus hergeleitet, in dessen Rahmen die Gesamtratenkonstante des Orbach-Prozesses zwischen den Zuständen a und b näherungsweise durch folgenden Ausdruck beschrieben werden kann:^{200,206}

$$k_{b-a}^{slr}(\text{Orbach}) = \frac{C_{c-b} C_{c-a} (\Delta E_{c-b})^3 (\Delta E_{c-a})^3 \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{c-b}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E_{c-a}}{k_B T}\right) \right)}{C_{c-a} (\Delta E_{c-a})^3 \exp\left(\frac{\Delta E_{c-a}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{c-b}}{k_B T}\right) - 1 \right) + C_{c-b} (\Delta E_{c-b})^3 \exp\left(\frac{\Delta E_{c-b}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{c-a}}{k_B T}\right) - 1 \right)} \quad (3.11)$$

Sämtliche einfließenden Größen wurden bereits definiert. Falls die Aufspaltung zwischen den Zuständen a und b sehr viel kleiner ist als die Gesamtaufspaltung zwischen a und c ($\Delta E_{b-a} \ll \Delta E_{c-b} \approx \Delta E_{c-a} = \Delta E$) und im Falle ausreichend niedriger Temperatur ($k_B T \ll \Delta E$), vereinfacht sich Gleichung (3.11) zum klassischen Ausdruck für den Orbach-Prozess:²⁰⁷

$$k_{b-a}^{slr}(\text{Orbach}) = \text{const} \cdot (\Delta E)^3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

Raman-Prozess

Der Raman-Prozess der Spin-Gitter-Relaxation ist ebenfalls ein Zwei-Phononen-Prozess, allerdings verläuft er nicht unter Beteiligung eines realen höher liegenden Zustandes c , sondern kann – analog zum Raman-Prozess in der optischen Spektroskopie – als Phononenstreuung an einem virtuellen Niveau d beschrieben werden. Für die Ratenkonstante des entsprechenden Übergangs zwischen den Zuständen a und b gilt:^{195,201,207}

$$k_{b-a}^{slr}(\text{Raman}) = R \cdot T^n \quad (3.13)$$

R ist eine stoffspezifische Konstante, für Nicht-Kramers-Komplexe gilt für den die Temperaturabhängigkeit beschreibenden Exponenten $n = 7$ ¹⁹⁵ oder $n = 5$.²⁰⁸ Letzterer Fall geht von einem unterhalb der Debye-Grenze liegenden Streuniveau aus und hat sich für bisher untersuchte Übergangsmetallkomplexe als zutreffend erwiesen.^{200,201}

3.5 Vibrationssatellitenstrukturen

Übergangsmetallkomplexe stellen vielatomige Moleküle dar, weshalb ein elektronischer Übergang im Allgemeinen auch zur Anregung von Schwingungen des elektronisch angeregten Zustandes (Absorption, Anregung) bzw. des elektronischen Grundzustandes (Emission) führt. Im Folgenden werden durch Emission verursachte Grundzustandsvibrationen betrachtet, die entsprechenden Überlegungen gelten jedoch auch für Vibrationen des angeregten Zustandes.

Eine Betrachtung der auftretenden Schwingungsenergien ermöglicht eine grobe Klassifizierung der entsprechenden Moden. Niederenergetische Vibrationen mit Energien $< 100 \text{ cm}^{-1}$ können als Schwingungen des Matrixkäfigs (Phononen) eingestuft werden.^{209,210} Die Bedeutung von Phononen für die Tieftemperaturspektroskopie in festen Matrizen ist seit langem bekannt, erst kürzlich wurde nachgewiesen, dass sie selbst in superflüssigen Heliumtröpfchen aufgrund einer nicht-superfluiden Solvathülle signifikanten Einfluss auf die Struktur optischer Spektren haben können.²¹¹

Phononen können an alle Null-Phononen-Linien ankoppeln, also sowohl an rein elektronische als auch an vibronische Übergänge. In manchen Fällen treten sie als lokale Phononen mit definierter Energie auf, oftmals werden jedoch nur breite Phononenseitenbanden beobachtet. Die Intensität dieser Phononenseitenbanden relativ zu den Null-Phononen-Linien hängt dabei von der Stärke der Wechselwirkung der Null-Phononen-Übergänge mit der unmittelbaren Matrixumgebung ab, der so genannten Elektron-Phonon-Kopplung.²¹⁰

Als Maß für die Elektron-Phonon-Kopplung kann der durch Gleichung (3.14) gegebene Debye-Waller-Faktor α herangezogen werden.^{212,213}

$$\alpha = \frac{Int_{ZPL}}{Int_{ZPL} + Int_{PW}} = \exp(-f(T)) \quad (3.14)$$

Int_{ZPL} ist die Intensität des Null-Phononen-Überganges (*zero-phonon line*) und Int_{PW} die der ankoppelnden Phononenseitenbande (*phonon wing*). Die temperaturabhängige Funktion $f(T)$ hängt unter Anderem von den Huang-Rhys-Parametern (siehe unten) der entsprechenden Phononenmoden ab.²¹⁴ Im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung ist α bereits bei tiefsten Temperaturen deutlich kleiner als 1, Temperaturerhöhung führt zu einer weiteren Abnahme des Debye-Waller-Faktors. Für weitere Erläuterungen sei auf die in Kapitel 6.2.4 präsentierte gegenüberstellende Betrachtung der Elektron-Phonon-Kopplung von Ir(III)- und Pt(II)-Komplexen in verschiedenen Matrizen verwiesen.

Molekülschwingungen mit Schwingungsenergien bis etwa 600 cm^{-1} resultieren entweder aus geringen Kraftkonstanten oder aus hohen reduzierten Massen. Experimentelle^{167,215,216} und theoretische Arbeiten^{217,218} haben gezeigt, dass in vielen Fällen eine Klassifizierung der entsprechenden Moden als Zentralmetall-Ligand- (ML-) Schwingungen gerechtfertigt ist.

Fundamentalschwingungen mit höheren Energien werden meist Vibrationen innerhalb des Liganden (IL-Moden) zugeordnet, was durch vergleichende Untersuchungen von Komplexen mit unterschiedlichen Zentralmetallionen und identischen Liganden bestätigt werden konnte.^{167,219,220} Interessanterweise treten – soweit bekannt – in den hochaufgelösten Emissionsspektren aller bisher untersuchten Übergangsmetallkomplexe *keine* Fundamentalmoden mit Schwingungsenergien deutlich größer als 1600 cm^{-1} auf. Schwingungen von funktionellen Gruppen mit höheren Energien, wie C=O- und C-H-Streckschwingungen, koppeln somit vermutlich nicht an elektronische Übergänge.

Die oftmals deutlich unterschiedlichen Vibrationssatellitenstrukturen in den Emissionsspektren verschiedener T_1 -Subniveaus werden durch verschiedene Mechanismen induziert, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Franck-Condon-Aktivität

Falls der elektronische Übergang aus einem T_1 -Unterzustand in den S_0 -Grundzustand durch Spin-Bahn-Kopplung (siehe Kapitel 4) ausreichend spin- und dipolerlaubt ist, können die auftretenden Vibrationssatelliten im Rahmen der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden. Diese Näherung erlaubt die Separation der langsamen Kern- von der weitaus schnelleren Elektronenbewegung, wodurch die von den Elektronenkoordinaten q und den Kernkoordinaten Q abhängige Gesamtwellenfunktion ψ_a eines Zustandes a als Produkt einer elektronischen Wellenfunktion ϕ_a und einer Kernwellenfunktion χ_a geschrieben werden kann.²²¹

$$\psi_a(q, Q) = \phi_a(q, Q^0) \cdot \chi_a(Q) \quad (3.15)$$

Die Kernwellenfunktion hängt nur von den Kernkoordinaten ab, die Elektronenwellenfunktion hingegen von den Koordinaten aller Elektronen und parametrisch auch von den Kernkoordinaten. Die Intensität eines Überganges zwischen Vibrationsniveau m von Zustand a und Vibrationsniveau n von Zustand b ist unter Berücksichtigung von Gleichung (3.15) gegeben durch:²²¹

$$Int_{a,b}(m,n) \propto |\langle \psi_a(m) | \mu | \psi_b(n) \rangle|^2 = |\mu_{ab}|^2 \cdot |\langle \chi_a(m) | \chi_b(n) \rangle|^2 \quad (3.16)$$

μ ist der elektronische Dipoloperator. Das quadrierte Dipolmatrixelement $|\mu_{ab}|^2$ beschreibt die Erlaubtheit und somit die Intensität des rein elektronischen Überganges zwischen den Zuständen a und b ($m = n = 0$). Damit $\mu_{ab} \neq 0$ gilt, muss das Produkt der irreduziblen Darstellungen des Dipoloperators und des angeregten Zustandes a die totalsymmetrische Darstellung enthalten, falls b der totalsymmetrische elektronische Grundzustand ist. Ferner muss bei einem Singulett-Triplett-Übergang das Spinverbot durch Spin-Bahn-Kopplung gelockert sein. Der letzte Term in Gleichung (3.16) wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet. Er beschreibt die Intensität des $a,m \rightarrow b,n$ -Überganges im Verhältnis zum rein elektronischen Übergang $a,0 \rightarrow b,0$ und ist proportional zum Überlapp der beteiligten Schwingungswellenfunktionen. Um einen von Null verschiedenen Franck-Condon-Faktor zu erhalten (d.h. um neben dem elektronischen Übergang auch Schwingungsprogressionen der jeweiligen Vibrationsmode zu beobachten), müssen die Potentialkurven der elektronischen Zustände a und b entlang einer Kernvibrationskoordinate Q gegeneinander verschoben sein, falls identische Kraftkonstanten der entsprechenden Potentiale angenommen werden. Für die Gleichgewichtslagen muss also $Q_a^0 \neq Q_b^0$ gelten. Zur Quantifizierung dieser Verschiebung kann der so genannte Huang-Rhys-Parameter S eingeführt werden, für den gilt:^{222,223}

$$S \propto (Q_a^0 - Q_b^0)^2 = (\Delta Q^0)^2 \quad (3.17)$$

Im Rahmen der Tieftemperaturnäherung ($T = 0$ K) erfolgt der Übergang nur aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes a ($m = 0$). Unter der Annahme harmonischer Potentiale und identischer Vibrationsenergien der Zustände a und b (d.h. identischer Kraftkonstanten) kann folgende Beziehung zwischen dem Tieftemperatur-Franck-Condon-Faktor und dem Huang-Rhys-Parameter S abgeleitet werden:^{222,224}

$$|\langle \chi_a(0) | \chi_b(n) \rangle|^2 = \frac{\exp(-S) S^n}{n!} \quad (3.18)$$

Nach Gleichung (3.18) beträgt das Intensitätsverhältnis benachbarter Glieder einer Franck-Condon-Progression für $n \geq 1$:^{224,225}

$$\frac{Int_n}{Int_{n-1}} = \frac{S}{n} \quad (3.19)$$

Bei niedriger Schwingungsenergie $\bar{\nu}$ und ausreichend hoher Temperatur T können höhere Schwingungsniveaus des Ausgangszustandes a thermisch besetzt werden, die Annahme $m = 0$ ist somit nicht mehr gültig. Dies kann durch Einführung eines Bose-Einstein-Faktors berücksichtigt werden, wodurch man den so genannten effektiven Huang-Rhys-Parameter S_{eff} erhält.^{222,223}

$$S_{eff} = S(2f_{BE} + 1) \quad (3.20)$$

S ist der Tieftemperatur-Huang-Rhys-Parameter, für den Bose-Einstein-Faktor f_{BE} gilt.^{222,223}

$$f_{BE} = \left[\exp\left(\frac{\bar{\nu}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (3.21)$$

Herzberg-Teller-Aktivität

Das Auftreten von Franck-Condon-Progressionen beim Übergang zwischen den Zuständen a und b erfordert ein ausreichend großes elektronisches Übergangsmatrixelement μ_{ab} , der Übergang darf also nicht spin- und dipolverboten sein. Falls dies der Fall ist, können trotzdem Vibrationssatelliten auftreten, deren Erscheinen allerdings nicht mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erklärt werden kann. Elektronen- und Kernbewegung können nun nicht mehr getrennt behandelt werden. Ein entsprechender Formalismus wurde erstmals von Herzberg und Teller vorgeschlagen²²⁶ und in einer späteren Arbeit erweitert.²²⁷ Er beruht auf einer Entwicklung des Hamiltonoperators

$$H = H_0 + H_{SO} \quad (3.22)$$

in einer Taylorreihe nach den Kernkoordinaten Q_i um ihre Gleichgewichtslagen Q_i^0 , wodurch sich ergibt:^{221,227}

$$\begin{aligned} H(Q_i) &= H_0(Q_i^0) + H_{SO}(Q_i^0) + \sum_i \left(\frac{\partial H_0}{\partial Q_i} \right)_{Q_i^0} Q_i + \sum_i \left(\frac{\partial H_{SO}}{\partial Q_i} \right)_{Q_i^0} Q_i + \dots \\ &\approx H_0(Q_i^0) + H_{SO}(Q_i^0) + H_V(Q_i) + H_{SO,V}(Q_i) \end{aligned} \quad (3.23)$$

H_0 ist der klassische elektronische Hamiltonoperator, H_{SO} der Operator für die (statische) Spin-Bahn-Kopplung (siehe Kapitel 4). Der vibronische Operator $H_V(Q_i)$ beschreibt die so genannte vibronische Kopplung von Zuständen gleicher Multiplizität, während der spin-vibronische Operator $H_{SO,V}(Q_i)$ auch Zustände unterschiedlicher Multiplizität mischen kann.

Eine störungstheoretische Behandlung des Problems liefert in erster Ordnung für die gestörte elektronische Wellenfunktion ϕ_a .^{221,228}

$$\phi_a = \phi_a^0 + \sum_j c_j \cdot \phi_j^0 + \sum_k c_k \cdot \phi_k^0 + \sum_l c_l \cdot \phi_l^0 \quad (3.24)$$

Die Mischungskoeffizienten c_j , c_k und c_l können geschrieben werden als:

$$c_j = \sum_i \frac{\langle \phi_j^0 | H_{SO}(Q_i) | \phi_a^0 \rangle}{E_a^0 - E_j^0} \quad (3.25)$$

$$c_k = \sum_i \frac{\langle \phi_k^0 | H_V(Q_i) | \phi_a^0 \rangle}{E_a^0 - E_k^0} \quad (3.26)$$

$$c_l = \sum_i \frac{\langle \phi_l^0 | H_{SO,V}(Q_i) | \phi_a^0 \rangle}{E_a^0 - E_l^0} \quad (3.27)$$

Die Kernkoordinaten Q_i gehen in die gestörte elektronische Wellenfunktion via H_V und $H_{SO,V}$ somit nicht mehr als Parameter, sondern als dynamische Variable ein. Vibronische und spin-vibronische Kopplung induzieren eine Mischung von ϕ_a^0 mit den Wellenfunktionen höher liegender elektronischer Zustände. Falls ϕ_a^0 die Wellenfunktion eines Triplett-Untersubniveaus a bezeichnet, dessen elektronischer Übergang in den Grundzustand spin- und dipolverboten ist, dominiert die spin-vibronische Kopplung zwischen a und höher liegenden Singulett-Zuständen l durch eine Normalschwingung Q_i , da nur auf diese Weise das Spinverbot aufgehoben werden kann. Der rein elektronische Übergang aus a bleibt nach wie vor verboten, es tritt jedoch ein Herzberg-Teller- (HT-) induzierter Vibrationssatellit der Energie $\bar{\nu}(Q_i)$ auf. Da H_{SO} durch Beiträge des Zentralmetallions dominiert wird (siehe Kapitel 4), muss dieses auch an der Modulation von H_{SO} durch Q_i beteiligt sein.¹⁶⁷ Als Konsequenz führt spin-vibronische Kopplung oftmals zu intensiven Herzberg-Teller-Satelliten im Metall-Ligand-Schwingungsbereich.

Das Auftreten von Intra-Ligand- (IL-) Vibrationssatelliten in der Emission von Zuständen, deren Übergänge in den Grundzustand spin- und dipolverboten sind, kann hingegen nicht alleine durch spin-vibronische Kopplung rationalisiert werden, da die Einflüsse solcher hochenergetischer Moden auf die Zentralmetall-d-Orbitale und somit den Spin-Bahn-

Kopplungsoperator im Allgemeinen gering sind, es gilt also $\left(\frac{\partial H_{SO}}{\partial Q_{i,IL}} \right) \approx 0$. Rein vibronische

Kopplung mit einem anderen Triplett-Subniveau ist allerdings weiterhin möglich. Falls dieser Zustand durch effiziente statische Spin-Bahn-Kopplung mit einem höher liegenden Singulett-Zustand wechselwirkt (siehe Kapitel 4), ermöglicht der entsprechende zweistufige Mechanismus HT-Vibrationssatelliten im Intra-Ligand-Bereich.^{167,229}

3.6 Nichtradiative Prozesse

Um für den Einsatz als Emitter in OLEDs geeignet zu sein, sollten phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe eine möglichst hohe Photolumineszenzquantenausbeute sowie eine möglichst kurze Emissionsabklingdauer aufweisen (siehe Kapitel 2.2). Nach Gleichung (3.2) sind zur Erfüllung dieser Bedingungen eine hohe radiative Desaktivierungsrate sowie eine niedrige Rate aller nichtradiativen Desaktivierungsprozesse notwendig. Bei letzteren kann zwischen *intramolekularen* und *intermolekularen* Prozessen unterschieden werden. Die wichtigsten intramolekularen Löschprozesse sind die thermisch aktivierte Besetzung eines quenchenden elektronischen Zustandes und der nichtradiative Übergang aus dem T_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 durch Abgabe der Anregungsenergie an Vibrationsmoden des Grundzustandes.

3.6.1 Thermische Besetzung metallzentrierter Zustände

Viele Übergangsmetallkomplexe zeigen intensive Phosphoreszenz mit hoher Quantenausbeute bei 77 K, während sie bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr schwach emittieren, selbst wenn die in Kapitel 3.6.3 geschilderten intermolekularen Löschprozesse ausgeschlossen werden können. Für viele Verbindungen konnte diese temperaturabhängige Emissionslöschung der in Abbildung 3-5 gezeigten thermischen Besetzung eines energetisch höher liegenden metallzentrierten $^3dd^*$ - (3LF -) Zustandes zugeschrieben werden.^{53, 230-234}

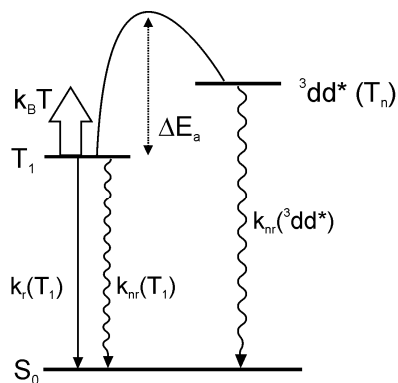


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der thermischen Besetzung eines energetisch höher liegenden metallzentrierten Triplett-Zustandes $^3dd^*$. Zur Besetzung nach Boltzmann ist eine energetische Barriere (Aktivierungsenergie) der Höhe ΔE_a zu überwinden. Der $^3dd^*$ -Zustand ist durch eine hohe nichtradiative Desaktivierungsrate $k_{nr}(^3dd^*)$ in den Grundzustand S_0 gekennzeichnet.

Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, entstehen LF-Zustände durch Anregung eines Elektrons aus einem besetzten (bindenden) in ein unbesetztes (antibindendes) d-Orbital des Zentralmetallions. Aufgrund des Paritätsverbots ist die radiative Rate für einen $^3dd^* \rightarrow S_0$ -Übergang gering. Allerdings weisen dd^* -Zustände oftmals eine sehr hohe nichtradiative Desaktivierungsrate in den Grundzustand auf, was auf die durch Besetzung eines antibindenden Orbitals entstehende stark verzerrte Molekülgeometrie im dd^* -Zustand verglichen mit der im S_0 -Grundzustand zurückgeführt werden kann.^{75,235} Aktuelle theoretische Untersuchungen von $^3dd^*$ -Zuständen beschreiben die verzerrte Geometrie durch eine deutliche Verlängerung der Metall-Ligand Bindungsabstände und eine Änderung der Bindungswinkel,²³⁶ andere Arbeiten gehen sogar von einem Bindungsbruch und der Bildung einer trigonal-bipyramidalen (Ir(III)-Komplexe)^{53,237} bzw. trigonal-planaren Spezies (Pt(II)-Komplexe)²³⁸ aus.

Da die Aktivierungsenergie zur Besetzung des tiefsten $^3dd^*$ -Zustandes mit steigender Energie des T_1 -Zustandes abnimmt, wird vor allem die Emission blau emittierender Komplexe durch einen entsprechenden Mechanismus oftmals stark gelöscht. Es muss beachtet werden, dass die absolute thermodynamische Energie des $^3dd^*$ -Zustandes für die thermische Besetzung nur nachrangig ist, die photophysikalisch relevante Aktivierungsenergie ΔE_A ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen T_1 -Zustand und dem im Rahmen der geometrischen Verzerrung zu durchlaufenden Übergangszustand.⁵³ Um eine Löschung der Raumtemperaturemission durch den erläuterten Mechanismus vollständig zu verhindern, ist im Allgemeinen eine Aktivierungsenergie von mindestens 4000 cm^{-1} notwendig.^{53,75}

3.6.2 Vibrationslöschung

In Kapitel 3.1 wurde erläutert, dass die für viele Übergangsmetallkomplexe beobachtete Raumtemperaturphosphoreszenz eine Konsequenz effektiver Spin-Bahn-Kopplung ist, die verglichen mit organischen Molekülen zu einer deutlichen Erhöhung der $S_1 \rightarrow T_1$ -Intersystem-Crossing-Rate und der radiativen Rate für den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang führt. Allerdings bewirkt SOC auch eine Beschleunigung des nichtradiativen $T_1 \rightarrow S_0$ -ISC-Prozesses, gefolgt von einer Abgabe der Anregungsenergie an Schwingungsmoden des S_0 -Zustandes (IVR). Im Folgenden wird der gesamte nichtradiative Übergang aus dem T_1 - in den S_0 -Zustand vereinfacht als Vibrationslöschung bezeichnet. Für eine theoretische Beschreibung der entsprechenden Prozesse wurden detaillierte Formalismen abgeleitet, die im Grenzfall einer schwachen elektronischen Kopplung der beteiligten Zustände (*weak coupling limit*) zur so genannten Energielückenregel für nichtradiative Desaktivierung führen.²³⁹⁻²⁴² Diese Regel wurde sowohl für fluoreszierende organische Moleküle²⁴³⁻²⁴⁵ als auch für phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe^{215, 246-248} und Polymere²⁴⁹ experimentell bestätigt.

Da sich die folgenden Erläuterungen und die spätere Anwendung der Energielückenregel auf die nichtstrahlative Desaktivierung bei Raumtemperatur beziehen, wird in diesem Kapitel vereinfacht vom T_1 als einem thermalisierten Zustand gesprochen.

Bedingungen für einen nichtstrahlativen Übergang vom T_1 - in den S_0 -Zustand sind die Lockerung des Spinverbots durch Spin-Bahn-Kopplung der Subniveaus des T_1 mit höher liegenden Zuständen (siehe Kapitel 4) und die Aufhebung der Orthogonalität der beim strahlungslosen Übergang beteiligten Potentialkurven.^{240,246} Letzteres kann durch eine geometrische Verzerrung des T_1 -Zustandes gegenüber dem Grundzustand nach elektronischer Anregung beschrieben werden. Im Rahmen der Theorie der Energielückenregel wird davon ausgegangen, dass diese Verzerrung durch niederfrequente Grundzustandsschwingungen, so genannte induzierende Vibrationsmoden, verursacht wird. Vereinfachend wird oft von einer induzierenden Mode k der Energie $\bar{\nu}_k$ ausgegangen, die zu einer Verzerrung entlang der Normalkoordinate Q_k und somit zu einer vibronischen Kopplung zwischen T_1 und S_0 führt (siehe auch Kapitel 3.5).^{215,246} Nach isoenergetischem Intersystem-Crossing wird die Anregungsenergie in Schwingungsenergie so genannter Akzeptormoden des elektronischen Grundzustandes überführt. Bei der Behandlung nichtstrahlativer Prozesse wird vereinfachend meist von einer gemittelten Akzeptormode h der Schwingungsenergie $\bar{\nu}_h$ ausgegangen.^{215,246} Wie später gezeigt wird, dienen hochfrequente Moden als bevorzugte Akzeptormoden. Da für solche Moden auch bei Raumtemperatur gilt, dass $\bar{\nu}_h \gg k_B T$, können diese im Tieftemperatur-Limit behandelt werden. Niederenergetische Moden und durch Wechselwirkungen mit der Umgebung verursachte Verbreiterungseffekte werden hingegen im Allgemeinen klassisch behandelt.^{215,246} Im Rahmen dieser Annahmen und Näherungen kann für die Ratenkonstante der Vibrationslöschung k_{nr} folgender Ausdruck angegeben werden.^{247,250}

$$\ln(k_{nr}) = \ln(\beta) - \frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_h} - S_h - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{\nu}_h E_0}{(1000 \text{ cm}^{-1})^2} \right) + \left(\frac{\gamma + 1}{\bar{\nu}_h} \right)^2 \left[\frac{(\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2}{16 \ln 2} \right] \quad (3.28)$$

mit^{215,246}

$$\beta = C_{so} |C_k|^2 \frac{\bar{\nu}_k}{1000 \text{ cm}^{-1}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (3.29)$$

und

$$\gamma = \ln \left(\frac{E_0}{S_h \bar{\nu}_h} \right) - 1 \quad (3.30)$$

E_0 ist die elektronische Übergangsenergie zwischen T_1 und S_0 , also die energetische Differenz der beiden Zustände im jeweiligen Schwingungsgrundzustand. S_h steht für den Huang-Rhys-Parameter der Akzeptormode h (siehe Kapitel 3.5), die Halbwertsbreite der

Emissionsbanden $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ beschreibt die klassisch behandelten Einflüsse von niederfrequenten Molekülschwingungen sowie durch die jeweilige Umgebung verursachte Verbreiterungseffekte.

Während die letzten vier Summanden in Gleichung (3.28) den Franck-Condon-Faktor der beteiligten Schwingungswellenfunktionen von T_1 und S_0 bestimmen (siehe Kapitel 3.5), beschreibt der Parameter β die elektronische Kopplung der Zustände. Dieser Parameter hängt sowohl von der durch C_{SO} symbolisierten Spin-Bahn-Kopplung des T_1 (bzw. der T_1 -Subniveaus) mit höher liegenden Zuständen (siehe Kapitel 4), als auch von der durch C_k ausgedrückten vibronischen Kopplung zwischen T_1 und S_0 ab. Der starke Einfluss des Parameters C_{SO} konnte erst kürzlich durch die aufgrund unterschiedlich effizienter Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen deutlich verschiedenen nichtradiativen Desaktivierungsraten der T_1 -Subniveaus von Ir(ppy)_3 experimentell nachgewiesen werden.^{52,251}

Falls die Ratenkonstanten der Vibrationslöschung in einer Reihe von Substanzen verglichen werden sollen, kann Gleichung (3.28) unter Umständen deutlich vereinfacht werden. Unter der Annahme einer jeweils ähnlichen elektronischen Kopplung der beteiligten Zustände und ähnlicher Halbwertsbreiten der Emissionsbanden ergibt sich näherungsweise:^{247,250,252}

$$\ln(k_{nr}) \propto -\frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_h} - S_h \quad (3.31)$$

Falls die betrachteten Moleküle außerdem identische gemittelte Akzeptormoden mit vergleichbaren Huang-Rhys-Parametern aufweisen und sich somit nur in der elektronischen Übergangsenergie unterscheiden, resultiert schließlich die einfachste und bekannteste Form der Energielückenregel:

$$\ln(k_{nr}) \propto -E_0 \quad (3.32)$$

Aus den Gleichungen (3.28) - (3.32) wird deutlich, dass eine Abnahme der elektronischen Übergangsenergie und eine Zunahme der Schwingungsenergie der Akzeptormode zu einer Zunahme der Ratenkonstante für Vibrationslöschung führen. Beides resultiert aus der Tatsache, dass die Desaktivierung umso effizienter ist, je weniger Vibrationsquanten für den nichtradiativen $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang benötigt werden.^{51,246} Ursprünglich wurde angenommen, dass C-H-Schwingungen aufgrund ihrer hohen Energie ($\bar{\nu} \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$) die dominierenden Akzeptormoden sind.^{240,243,253} Aktuellere Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass ihre Beteiligung zumindest in Übergangsmetallkomplexen vernachlässigt werden kann und der Großteil der Energie durch C-C- und C-N-Streckschwingungen mit Energien zwischen 1000 und 1600 cm^{-1} aufgenommen wird.^{215,246-248} Diese Moden führen auch zu den ausgeprägten Vibrationsbanden in den Raumtemperatur-Emissionsspektren der Komplexe. Die Intensität dieser Vibrationsbanden ist, wie bereits in Kapitel 3.5 erwähnt, proportional zum Huang-Rhys-Parameter der entsprechenden gemittelten Mode

(siehe auch Kapitel 8.4). Eine Zunahme dieses gemittelten Huang-Rhys-Parameters kann ebenfalls in einer deutlichen Erhöhung der nichtstrahlenden Rate der Vibrationslöschung resultieren.^e

3.6.3 Intermolekulare Löschprozesse

Während intramolekulare Quenchprozesse eine intrinsische Eigenschaft des jeweiligen Moleküls darstellen, ist für intermolekulare Emissionslöschung mindestens ein weiteres Molekül derselben oder einer anderen Spezies notwendig. Im Folgenden werden einige wichtige intermolekulare Löschprozesse vorgestellt.

Emissionslöschung durch Sauerstoff

Aufgrund ihrer verglichen mit fluoreszierenden organischen Molekülen relativ langen Emissionsabklingdauern im Mikrosekundenbereich sind phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe besonders empfindlich gegenüber Emissionslöschung durch im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff. Der Quenchprozess kann durch einen Energietransfer vom angeregten Emitter auf Triplett-Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) beschrieben werden, der durch die aufgenommene Energie in energiereichen Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) übergeht.²⁵⁴⁻²⁵⁶ Zur Rationalisierung der extrem hohen Sauerstoffquenchkonstanten mancher Ir(III)-Komplexe wurde außerdem ein Elektronentransfermechanismus als dominierender Prozess vorgeschlagen.²⁵⁷

Um O_2 -Quenching zu vermeiden, müssen Lösungen von Übergangsmetallkomplexen sorgfältig und möglichst quantitativ von gelöstem Sauerstoff befreit werden. Da Sauerstoff selbst durch Polymermatrizen diffundieren kann (wenngleich auch weitaus langsamer als in Lösung),²⁵⁸⁻²⁶⁰ ist auch in diesen Fällen eine Handhabung unter Stickstoffatmosphäre angebracht.

Die Tendenz zur Sauerstofflöschung der Lumineszenz korreliert im Allgemeinen mit der Emissionsabklingdauer, weshalb in Anwendungen wie OLEDs, in denen O_2 -Quenching minimiert werden soll, auch aus diesem Grund Triplett-Emitter mit möglichst kurzen (strahlenden) Abklingdauern bevorzugt eingesetzt werden. Für einen Einsatz als Sauerstoffsensoren stellen hingegen phosphoreszierende Übergangsmetallkomplexe mit möglichst langen Abklingdauern das bevorzugte Mittel der Wahl dar.^{261,262}

^e Dieses Resultat ist bei einer Betrachtung der Gleichungen (3.28) und (3.31) auf den ersten Blick nicht ersichtlich, da $\ln(k_{nr})$ proportional zu $-S_h$ ist. Der Einfluss dieses Summanden ist allerdings weitaus geringer als der des ebenfalls durch S_h beeinflussten γ -Parameters. Die physikalisch sinnvolle Zunahme von $\ln(k_{nr})$ mit einer Zunahme von S_h steht folglich nicht im Widerspruch zu den angegebenen Formeln.

Self-Quenching

Aufgrund ihrer durch die d^8 -Elektronenkonfiguration bedingten quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie neigen vor allem Pt(II)-Komplexe in konzentrierten Lösungen zum so genannten Self-Quenching.²⁶³ Hierunter versteht man die Ausbildung einer Wechselwirkung zwischen einem elektronisch angeregten Molekül und einem im Grundzustand befindlichen Komplex in nächster Umgebung. Während diese Wechselwirkung in gewissen Fällen zur Bildung von Excimeren führt, die verglichen mit dem Monomer eine rotverschobene und breite Emission von oftmals hoher Quantenausbeute zeigen,²⁶⁴⁻²⁶⁶ wird die Emission vieler anderer Komplexe bei erhöhter Konzentration effizient gelöscht.^{267,268}

Durch Arbeiten mit stark verdünnten Lösungen können Self-Quenching-Effekte oftmals minimiert werden. Außerdem konnte gezeigt werden dass sterisch anspruchsvolle abschirmende Liganden²⁶⁹ sowie die Verwendung von Dendrimeren²⁷⁰⁻²⁷² zu einer Verringerung der Self-Quenching-Konstanten führen können.

Lösungsmittel-Quenching

Neben dem Quenching durch andere Emittermoleküle können elektronisch angeregte Übergangsmetallkomplexe auch durch Ausbildung einer Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen nichtradiativ deaktiviert werden. Da die entstehende Spezies aus zwei verschiedenen Molekülen besteht, spricht man von einem Exciplex.^{273,274} Exciplexe können in gewissen Fällen emittieren (siehe Kapitel 2.5), nach der Ausbildung einer Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen dominiert allerdings der nichtradiative Zerfall.

Voraussetzung für effektives Exciplex-Quenching ist eine hohe Elektrophilie des Übergangsmetallkomplexes und eine hohe Nukleophilie des Lösungsmittels, die Exciplex-Bildung kann folglich durch einen Lewis-Säure-Base-Mechanismus beschrieben werden.^{273,275,276} Die Emission von Verbindungen mit emittierenden MLCT-Zuständen wird meist stärker durch Lewis-Basen gelöscht als die von ligandenzentrierten Emitttern, da der Ladungstransfer durch elektronische Anregung in ersteren zu einer hohen Elektrophilie am Metallzentrum im angeregten Zustand führt.^{273,277}

Lösungsmittel-Quenching kann oftmals durch Verwendung unpolarer und nur schwach nucleophiler Lösungsmittel vermieden werden.²⁷⁸ Ein kürzlich vorgestellter Pt(II)-Komplex weist im angeregten Zustand allerdings eine durch das sehr niedrige Reduktionspotential bedingte extrem hohe Lewis-Acidität auf, die selbst in sehr schwach Lewis-basischen Lösungsmitteln zu vollständiger Löschung der Emission führt.²⁷⁹

4. Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallkomplexen

In der Diskussion der vorherigen Kapitel wurde deutlich, dass die photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen – und somit ihre Verwendbarkeit als effiziente phosphoreszierende Emitter in OLEDs – entscheidend durch den quantenmechanischen Prozess der Spin-Bahn-Kopplung (*spin-orbit coupling*, SOC) beeinflusst werden. Während Einigkeit darüber besteht, dass effiziente Spin-Bahn-Kopplung durch das Zentralmetallion induziert wird, ist noch weitgehend unklar, auf welche Art und Weise die Eigenschaften der T_1 -Subniveaus durch SOC beeinflusst werden. Außerdem ist eine quantitative Beschreibung der photophysikalischen Eigenschaften von phosphoreszierenden Pt(II)- und Ir(III)-Komplexen mittels quantenchemischer Verfahren unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung trotz deutlicher Weiterentwicklungen im Methodenbereich und Steigerung der Rechenleistung nach wie vor ein schwierig zu behandelndes Problem. Beispielsweise konnten experimentell ermittelte Nullfeldaufspaltungsparameter und radiative Desaktivierungsraten der T_1 -Subniveaus bisher meist nur ungenügend reproduziert werden.²⁸⁰⁻²⁸⁴

In diesem Kapitel sollen die physikalischen Grundlagen der Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallkomplexen erläutert werden. Durch relativ einfache quantenmechanische Relationen und Formalismen wird gezeigt, wie die Effizienz der Kopplung von den jeweiligen Zustands- bzw. Orbitaltypen abhängt und welche Arten der Zustandsmischung möglich sind. Auf der Ligandenfeldtheorie basierende Modellüberlegungen ermöglichen außerdem eine Rationalisierung der oftmals verschiedenen SOC-Effizienzen in quadratisch-planaren und oktaedrischen Komplexen.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden bereits in den Referenzen 251, 285 und 286 veröffentlicht.

4.1 Physikalische Grundlagen

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt wurde, sind die drei Subniveaus des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 nicht entartet, die Entartung ist durch Spin-Spin- und Spin-Bahn-Kopplungseffekte aufgehoben.^{17,287,288} Während die Triplett-Aufspaltungen organischer Moleküle mit T_1 -Zuständen von $\pi\pi^*$ -Charakter in der Regel durch Spin-Spin-Kopplung bestimmt werden, ist deren Einfluss in Übergangsmetallkomplexen gegenüber der starken, durch das schwere Zentralion induzierten Spin-Bahn-Kopplung in der Regel vernachlässigbar.^{17,289,290} Im Folgenden wird die Spin-Spin-Kopplung daher nicht weiter behandelt.

Der bereits in Kapitel 3.5 eingeführte Spin-Bahn-Kopplungsoperator H_{SO} kann für Mehrelektronenzustände näherungsweise als Summe von Einteilchenoperatoren $h_{SO,i}$ des Elektrons i geschrieben werden:

$$H_{SO} = \sum_i h_{SO,i} \quad (4.1)$$

Da es sich bei allen $h_{SO,i}$ aufgrund der Austauschbarkeit der Elektronen um dieselben Operatoren handelt, wird auf den Index i im Folgenden verzichtet. Jeder Eielektronenoperator setzt sich näherungsweise additiv aus Beiträgen jedes Atoms A des betrachteten Moleküls zusammen:

$$h_{SO} = \sum_A h_{SO}(A) \quad (4.2)$$

Für den Spin-Bahn-Kopplungsoperator von Atom A bezogen auf ein beliebiges Elektron gilt:^{17,228,291}

$$h_{SO}(A) = \xi(r_A) \vec{l}(A) \cdot \vec{s} \quad (4.3)$$

Hierbei ist \vec{s} der Elektronenspinoperator, $\vec{l}(A)$ der Drehimpulsoperator und $\xi(r_A)$ eine vom Abstand r_A des Elektrons vom Atomzentrum A abhängige Funktion. Unter Annahme eines vom Kern ausgehenden Coulomb-Potentials gilt:^{228,289}

$$\xi(r_A) = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 r_A^3} \quad (4.4)$$

Z ist die Kernladungszahl, e die Elementarladung, c die Lichtgeschwindigkeit und m_e die Elektronenmasse. Nach Einführung der kartesischen Komponenten $l_x(A)$, $l_y(A)$, $l_z(A)$, s_x , s_y , s_z und der komplexen Komponenten (Leiteroperatoren) $l_+(A) = l_x(A) + il_y(A)$, $l_-(A) = l_x(A) - il_y(A)$, $s_+ = s_x + is_y$, $s_- = s_x - is_y$ kann das Skalarprodukt der Vektoren $\vec{l}(A)$ und \vec{s} durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:^{82,289}

$$\vec{l}(A) \cdot \vec{s} = l_x(A)s_x + l_y(A)s_y + l_z(A)s_z = l_z(A)s_z + \frac{1}{2}[l_+(A)s_- + l_-(A)s_+] \quad (4.5)$$

Spinorbitale ϕ können in ein Ortsorbital χ und einen Spinanteil θ getrennt werden:

$$\phi = \chi \cdot \theta \quad \text{mit } \theta = \uparrow, \downarrow \quad (4.6)$$

Die Pfeile \uparrow und \downarrow sind äquivalent zur häufig benutzten Spinnotation α und β und beschreiben die möglichen Eigenfunktionen der Operatoren s_z und s^2 .^f Die Spinorbital-Matrixelemente von h_{SO} können folglich ebenfalls durch einen Produktansatz separiert werden:

^f $s^2 = s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = s_+s_- - \hbar s_z + s_z^2$

$$\langle \phi_1 | h_{SO}(A) | \phi_2 \rangle = \langle \chi_1 | \xi(r_A) \cdot \vec{l}(A) | \chi_2 \rangle \cdot \langle \theta_1 | \vec{s} | \theta_2 \rangle \quad (4.7)$$

Die einzigen nicht-verschwindenden Matrixelemente des Spinoperators sind (in Einheiten von \hbar): $\langle \uparrow | s_z | \uparrow \rangle = \frac{1}{2}$, $\langle \downarrow | s_z | \downarrow \rangle = -\frac{1}{2}$, $\langle \uparrow | s_+ | \downarrow \rangle = 1$, $\langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = 1$. Die Matrixelemente von s_x und s_y können durch Linearkombinationen obiger Matrixelemente ausgedrückt werden.

Jedes Ortsorbital kann durch einen LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) dargestellt werden:

$$\chi = \sum_{A,i} c_i(A, \chi) \cdot b_i(A) \quad (4.8)$$

$c_i(A, \chi)$ beschreibt den Koeffizienten des Atomorbitals b_i am Zentrum A im (Molekül-) Orbital χ . Das Einsetzen der LCAO-Expansion (4.8) für χ_1 und χ_2 in Gleichung (4.7) führt zu

$$\langle \chi_1 | \xi(r_A) \cdot \vec{l}(A) | \chi_2 \rangle = \sum_{B,i} \sum_{C,j} c_i(B, \chi_1) \cdot c_j(C, \chi_2) \cdot \langle b_i(B) | \xi(r_A) \cdot \vec{l}(A) | b_j(C) \rangle \quad (4.9)$$

mit A , B und C als Atomzentren. Je nach Anzahl der involvierten Zentren spricht man folglich von einem Ein-, Zwei- oder Dreizentrenintegral. Im Falle eines Einzentrenintegrals ($A = B = C$) und für Atomorbitale mit identischen Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen ($n_i = n_j$, $l_i = l_j$) kann das Matrixelement auf der rechten Seite von Gleichung (4.9) vereinfacht werden, und es gilt:^{280,289}

$$\langle b_i(A) | \xi(r_A) \cdot \vec{l}(A) | b_j(A) \rangle = \zeta_{nl}(A) \langle b_i(A) | \vec{l}(A) | b_j(A) \rangle \quad (4.10)$$

$\zeta_{nl}(A)$ ist die Spin-Bahn-Kopplungskonstante für ein nl -Elektron von Atom A . Zwischen der Kernladungszahl Z des Atoms und $\zeta_{nl}(A)$ besteht folgender Zusammenhang:^{17,228,292}

$$\zeta_{nl}(A) \propto Z^4(A) \quad (4.11)$$

Die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten von schweren Zentalmetallatomen wie Pt oder Ir sind folglich weitaus größer als die von Atomen der Liganden wie N oder C. Bei gleich bleibender Kernladungszahl nimmt der Wert von $\zeta_{nl}(A)$ mit steigender Hauptquantenzahl n und Drehimpulsquantenzahl l ab, kernnahe Elektronen erfahren also eine stärkere SOC als kernferne.^{291,292}

Zur Beschreibung der Mischung elektronischer Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung wird nun auf das bereits in Kapitel 3.2 diskutierte Grenzorbitalschema und die Erzeugung elektronischer Zustände durch Einelektronenanregung zurückgegriffen. Die folgende

Diskussion beschränkt sich auf zwei besetzte d-Orbitale des Zentralmetallions[§] (im Folgenden als d und d' bezeichnet) sowie ein besetztes bzw. unbesetztes π - bzw. π^* -Orbital der Liganden. Es können also LC- und MLCT-Zustände gebildet werden. In Abbildung 4-1 sind die entsprechenden Eielektronenanregungen und die resultierenden Singulett- und Triplett-Zustände gezeigt. Während die Triplett-Unterkomponenten mit den magnetischen Spinkquantenzahlen $M_S = +1, -1$ durch jeweils eine Konfiguration (d.h. Slater-Determinante) symbolisiert werden, ist für die Darstellung des Unterkomponenten mit $M_S = 0$ eine positive Linearkombination zweier Konfigurationen notwendig. Die entsprechende negative Linearkombination beschreibt den korrespondierenden Singulett-Zustand.

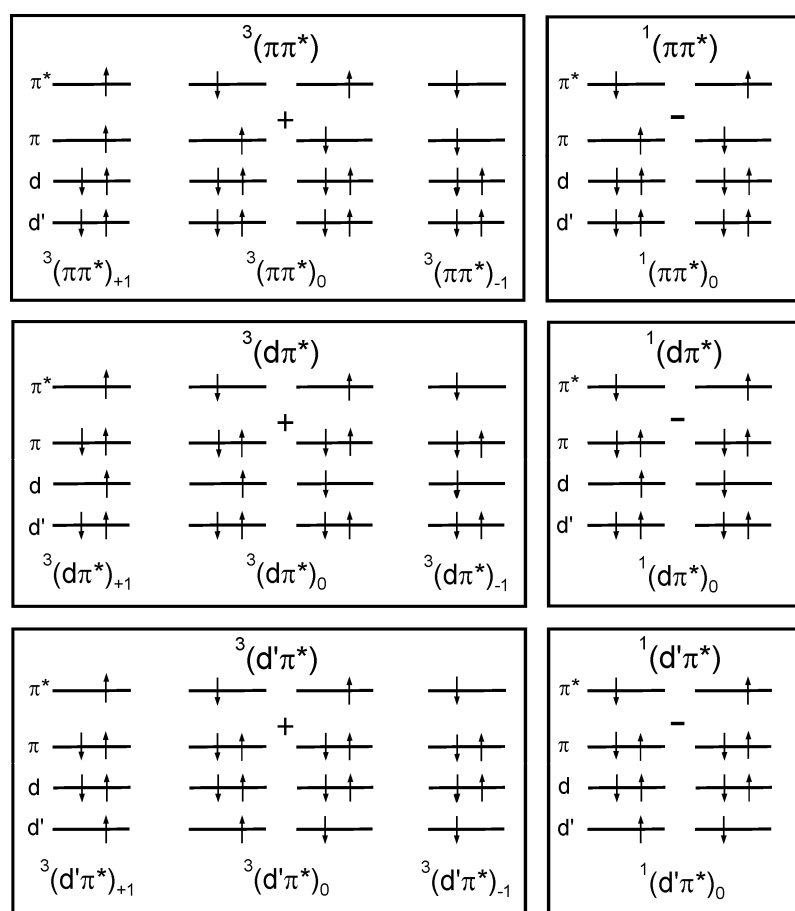


Abbildung 4-1: Orbitalbesetzungen elektronisch angeregter Zustände in einem Grenzorbitalschema aus zwei d-Orbitalen (d und d') sowie einem π - und einem π^* -Orbital. Der linke obere Index bezeichnet die Multiplizität des Zustandes, der rechte untere Index die magnetische Spinkquantenzahl M_S .

[§] Aufgrund der niedrigen Symmetrie der in dieser Arbeit betrachteten pseudo-oktaedrischen und pseudo-quadratisch-planaren Komplexe sind die Zentralmetall-d-Orbitale keine Eigenfunktionen zu L_z und L^2 .

4.2 Generelle Aspekte und Regeln

Die in Abbildung 4-1 dargestellten (Unter-) Zustände können durch Spin-Bahn-Kopplung wechselwirken, allerdings sind nicht alle dieser Kopplungen gleichermaßen effektiv. Unter Zuhilfenahme relativ einfacher quantenmechanischer Prinzipien lassen sich allerdings Regeln aufstellen, die sinnvolle Abschätzungen der Größe der jeweiligen Matrixelemente und somit der Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung zwischen zwei elektronischen Zuständen ermöglichen.

- Regel A: Ein SOC-Matrixelement zwischen zwei Zuständen ist nur dann von Null verschieden, wenn diese Zustände sich in maximal einem Spinorbital unterscheiden. Es gilt die Auswahlregel $\Delta M_S = 0, \pm 1$.
- Regel B: Spin-Bahn-Kopplung zweier Zustände ist nur möglich, wenn die beiden unterschiedlichen Spinorbitale durch h_{SO} gekoppelt werden.
- Regel C: Der SOC-Operator h_{SO} kann kein reales Orbital mit sich selbst koppeln.

Die Regeln A und B resultieren aus der Tatsache, dass der SOC-Operator nach Gleichung (4.1) ein Einteilchenoperator ist sowie aus den Slater-Condon-Regeln für Matrixelemente von Einteilchenoperatoren.⁸² Da der in den SOC-Operator eingehende Drehimpulsoperator ein rein imaginärer hermitescher Operator ist,²⁹³ verschwinden alle Diagonalelemente der SOC-Matrix, was zu Regel C führt.^h

Während die Regeln A - C beschreiben, *ob* überhaupt eine Spin-Bahn-Kopplung zwischen Zuständen stattfindet, kann die *Quantität* der Kopplung durch eine weitere Regel abgeschätzt werden:

- Regel D: Signifikante Spin-Bahn-Kopplung tritt nur im Falle von Einzentrenintegralen auf. Die relevanten Orbitale müssen folglich am selben Atomzentrum A lokalisiert sein, welches eine hohe SOC-Konstante $\zeta_{nl}(A)$ besitzt.

Diese Aussage ist eine Konsequenz des exponentiellen Abfalls der (Slater-) Atomorbitale. Es resultiert also nur schwache Spin-Bahn-Kopplung, wenn die gekoppelten Orbitale an verschiedenen Atomen lokalisiert sind und somit Mehrzentrenintegrale auftreten. Da die durch schwere Zentralmetallionen wie Pt(II) und Ir(III) induzierte SOC nach Gleichung (4.11) dominiert und es sich bei den relevanten Grenzorbitale um 5d-Orbitale handelt,

^h Da beispielsweise der l_z -Operator hermitesch ist, gilt $\langle \chi | l_z | \chi \rangle = \langle \chi | l_z | \chi \rangle^*$. Des Weiteren kann gezeigt werden,²⁸⁶ dass die Beziehung $\langle \chi | l_z | \chi \rangle^* = -\langle \chi | l_z | \chi \rangle$ gilt. Die daraus resultierende Bedingung $\langle \chi | l_z | \chi \rangle = -\langle \chi | l_z | \chi \rangle$ ist nur erfüllt, falls das Matrixelement $\langle \chi | l_z | \chi \rangle$ verschwindet.

wird der SOC-Operator h_{SO} von nun an als $h_{SO}(M)$ (M = Metall) approximiert und $\zeta_{nl}(A)$ als $\zeta_{5d}(M)$ geschrieben.

In Abbildung 4-2 sind im Rahmen des in Abbildung 4-1 gezeigten stark vereinfachten vier-Orbital-Modells stellvertretend fünf verschiedene Fälle von Spin-Bahn-Kopplung zwischen den oben eingeführten Singulett- und Triplett-Zuständen dargestellt.ⁱ In den ersten beiden Fällen (a, b) wird davon ausgegangen, dass es sich beim tiefsten Triplett-Zustand T_1 um einen rein ligandenzentrierten (LC) Zustand (d.h. $^3(\pi\pi^*)$) handelt, während die letzten drei Fälle (c - e) einen T_1 -Zustand behandeln, der reinen Metall-zu-Ligand Charge-Transfer- (MLCT-) Charakter hat (d.h. $^3(d\pi^*)$).^j Mit Hilfe der Regeln A - D wird im Folgenden analysiert, welche Kopplungen zwischen einem Subniveau eines 3LC - oder 3MLCT -Zustandes mit höher liegenden (Unter-) Zuständen effektiv sind und welche vernachlässigt werden können.

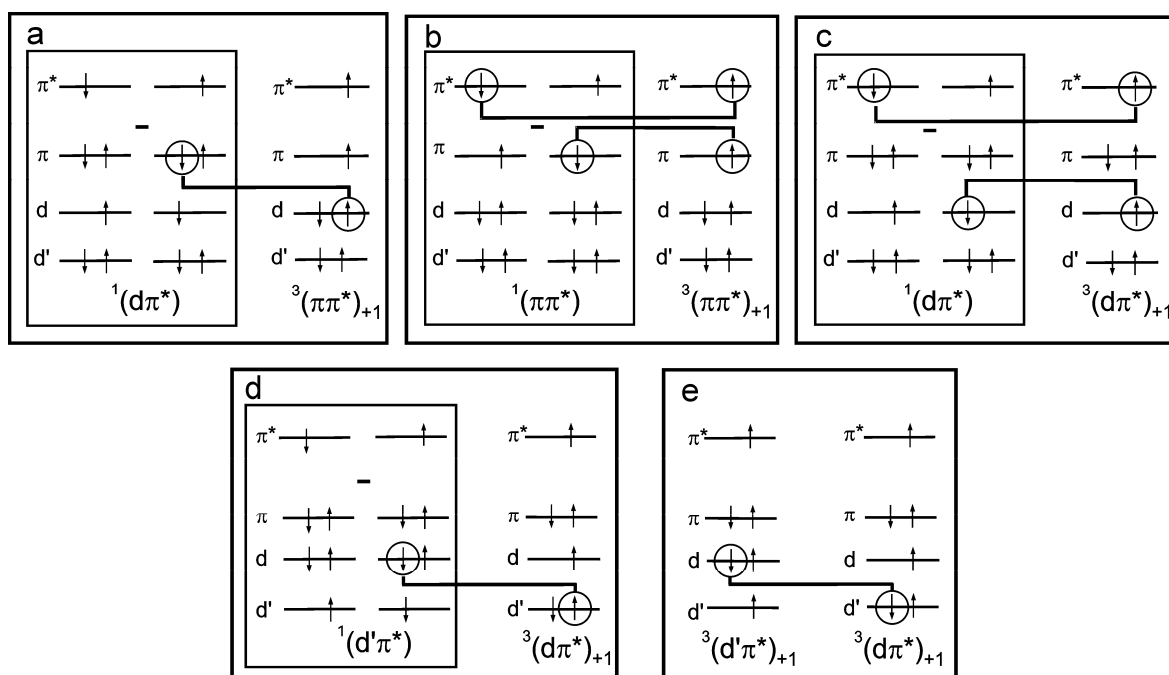


Abbildung 4-2: Darstellung von Spin-Bahn-Kopplungspfaden zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen. Nach den Slater-Condon-Regeln für Eielektronenoperatoren ist SOC nur zwischen Zuständen möglich, die sich in nur einem Spinorbital unterscheiden. Die entsprechenden Spinorbitale sind durch Kreise gekennzeichnet.

ⁱ Weitere auftretende Kopplungen können analog behandelt werden.

^j Aus Gründen der Übersichtlichkeit und besseren Vergleichbarkeit wurde die energetische Reihenfolge der Orbitale in den Abbildungen 4-2c - e nicht verändert. Obwohl auch in diesen Fällen das π -Orbital rein formal das HOMO darstellt, soll hier davon ausgegangen werden, dass es sich beim tiefsten Triplett um den $^3(d\pi^*)$ -Zustand handelt.

Abbildung 4-2a zeigt die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem $M_S = +1$ Subniveau des LC-Zustandes $^3(\pi\pi^*)$ und dem MLCT-Singulett $^1(d\pi^*)$. Letzterer ist eine Minus-Linear-kombination der beiden Konfigurationen mit $M_S = 0$. Da sich die linke dieser beiden Konfigurationen in zwei Orbitalen vom $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustand unterscheidet, ist nach Regel A keine Spin-Bahn-Kopplung möglich. Die zweite Konfiguration des $^1(d\pi^*)$ -Zustandes unterscheidet sich allerdings nur in einem Orbital vom $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustand. Die entsprechenden Spinorbitale sind durch Kreise dargestellt und miteinander verbunden. Unter Anwendung der Gleichungen (4.3), (4.5) und (4.7) kann das Matrixelement $\langle ^1(d\pi^*) | H_{SO} | ^3(\pi\pi^*)_{+1} \rangle$ geschrieben werden als:

$$\langle \pi \downarrow | h_{SO} | d \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | d \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | d \rangle \quad (4.12)$$

Da die durch $l_+(M)$ und $\xi(r_M)$ gekoppelten Orbitale π und d an verschiedenen Atomzentren lokalisiert sind, resultiert nach Regel D nur ein kleines Matrixelement und somit schwache Spin-Bahn-Kopplung zwischen den Orbitalen. Als Konsequenz ist die SOC der Zustände $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ und $^1(d\pi^*)$ ebenfalls schwach, selbiges trifft auf die Kopplungen der $M_S = -1, 0$ Unterzustände des $^3(\pi\pi^*)$ -Zustandes mit $^1(d\pi^*)$ zu. Semiempirische Berechnungen entsprechender SOC-Matrixelemente in Rh(III)-Komplexen kamen zu ähnlichen Schlussfolgerungen²⁹⁴ und widerlegten die in verschiedenen Arbeiten postulierten Annahmen der $^3(\pi\pi^*)$ - $^1(d\pi^*)$ -Kopplung als dominierendem SOC-Mechanismus.^{295,296}

Abbildung 4-2b zeigt die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem $M_S = +1$ Subniveau des LC-Tripletts $^3(\pi\pi^*)$ und dem LC-Singulett $^1(\pi\pi^*)$. Da sich beide Konfigurationen des $^1(\pi\pi^*)$ -Zustandes in nur einem Orbital vom $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ Unterzustand unterscheiden, müssen zwei Kopplungsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Das Matrixelement $\langle ^1(\pi\pi^*) | H_{SO} | ^3(\pi\pi^*)_{+1} \rangle$ kann als Summe aus

$$\langle \pi^* \downarrow | h_{SO} | \pi^* \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi^* | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi^* \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi^* | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi^* \rangle \quad (4.13)$$

und

$$\langle \pi \downarrow | h_{SO} | \pi \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi \rangle \quad (4.14)$$

dargestellt werden. Da sowohl das Orbital π als auch das Orbital π^* nicht am Zentralmetallion lokalisiert sind, resultiert nach Regel D nur eine schwache Kopplung. Außerdem kann der Operator $l_+(M)$ nach Regel C kein Orbital mit sich selbst koppeln, weshalb die Drehimpulsmatrixelemente in den Gleichungen (4.13) und (4.14) sogar ganz

verschwinden. Selbiges gilt für die Kopplung zwischen $^1(\pi\pi^*)$ und den anderen Subniveaus des $^3(\pi\pi^*)$ -Zustandes, die Spin-Bahn-Kopplung zwischen ^1LC - und ^3LC -Zuständen kann also vernachlässigt werden.

Im Folgenden wird ein MLCT-Zustand als energetisch tiefster Triplett angenommen. Abbildung 4-2c zeigt die Spin-Bahn-Kopplung des $^3(d\pi^*)$ -Unterzustandes mit $M_S = +1$ mit dem korrespondierenden MLCT-Singulett $^1(d\pi^*)$. Analog zur in Abbildung 4-2b dargestellten Situation können beide Konfigurationen des $^1(d\pi^*)$ mit $^3(d\pi^*)_{+1}$ koppeln. Das Matrixelement $\langle ^1(d\pi^*) | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle$ kann folglich als Summe aus

$$\langle \pi^* \downarrow | h_{SO} | \pi^* \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi^* | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi^* \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{1}{2} \langle \pi^* | \xi(r_M) \cdot l_+(M) | \pi^* \rangle \quad (4.15)$$

und

$$\langle d \downarrow | h_{SO} | d \uparrow \rangle = \frac{\zeta_{5d}(M)}{2} \langle d | l_+(M) | d \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{\zeta_{5d}(M)}{2} \langle d | l_+(M) | d \rangle \quad (4.16)$$

ausgedrückt werden. Nach Regel D ist die SOC in Gleichung (4.15) schwach, aber in Gleichung (4.16) signifikant, da in letzterem Fall ein Einzentrenintegral am Zentralmetallion auftritt. Da der Drehimpulsoperator nach Regel C allerdings kein Orbital mit sich selbst koppeln kann, verschwinden die Matrixelemente von $l_+(M)$ in beiden Fällen vollständig. Die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem Subniveau eines $^3(d\pi^*)$ -Zustandes mit dem korrespondierenden Singulett $^1(d\pi^*)$ ist also ebenfalls vernachlässigbar.

Eine andere Situation ist gegeben, falls Zustände berücksichtigt werden, die aus der Anregung eines Elektrons aus einem anderen besetzten d-Orbital resultieren. Dieses Orbital wird im Folgenden als d' bezeichnet. Abbildung 4-2d zeigt die Kopplung des $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Unterzustandes mit dem MLCT-Singulett $^1(d'\pi^*)$. In diesem Fall unterscheidet sich nur eine der $^1(d'\pi^*)$ -Konfigurationen in nur einem Orbital vom $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Zustand. Für das Matrixelement $\langle ^1(d'\pi^*) | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle$ gilt also:

$$\langle d \downarrow | h_{SO} | d' \uparrow \rangle = \frac{\zeta_{5d}(M)}{2} \langle d | l_+(M) | d' \rangle \langle \downarrow | s_- | \uparrow \rangle = \frac{\zeta_{5d}(M)}{2} \langle d | l_+(M) | d' \rangle \quad (4.17)$$

Da sowohl das d- als auch das d' -Orbital am Zentralmetallion lokalisiert sind, ist die Spin-Bahn-Kopplung der beiden Orbitale signifikant. Selbiges gilt nach Regel B für die Kopplung der Zustände $^1(d'\pi^*)$ und $^3(d\pi^*)_{+1}$.

Ein weiterer Fall starker SOC ist in der Kopplung zwischen $^3(d\pi^*)_{+1}$ und einem Unterzustand des MLCT-Tripletts $^3(d'\pi^*)$ gegeben. Als Beispiel ist in Abbildung 4-2e die Spin-Bahn-Kopplung mit dem $M_S = +1$ Subniveau dargestellt. Das Matrixelement $\langle ^3(d'\pi^*)_{+1} | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle$ kann nach den Slater-Condon-Regeln geschrieben werden als:

$$\langle d \downarrow | h_{SO} | d' \downarrow \rangle = \zeta_{5d}(M) \langle d | l_z(M) | d' \rangle \langle \downarrow | s_z | \downarrow \rangle = -\frac{\zeta_{5d}(M)}{2} \langle d | l_z(M) | d' \rangle \quad (4.18)$$

Zwischen den Unterzuständen verschiedener MLCT-Triplets kann also starke Spin-Bahn-Kopplung vorliegen, allerdings muss hierbei die Auswahlregel $\Delta M_S = 0, \pm 1$ erfüllt sein.

Obwohl nur einige Fälle explizit behandelt wurden, sollte klar geworden sein, dass effiziente Spin-Bahn-Kopplung nur möglich ist, wenn es sich beim emittierenden (energetisch tiefsten) Triplet um einen MLCT-Zustand handelt. Die gekoppelten energetisch höher liegenden Zustände müssen ebenfalls MLCT-Charakter aufweisen und aus einem anderen Zentralmetall-d-Orbital resultieren.

4.3 Direkte Spin-Bahn-Kopplung

Die Auswirkungen von Spin-Bahn-Kopplung auf die photophysikalischen Eigenschaften eines $^3\text{MLCT}$ -Zustandes (bzw. seiner Unterzustände) können im Rahmen des in Kapitel 4.2 betrachteten vier-Orbital-Modells unter Berücksichtigung der gezeigten dominierenden bzw. vernachlässigbaren Kopplungen störungstheoretisch behandelt werden. Wird beispielsweise direkte Spin-Bahn-Kopplung des $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Subniveaus mit dem Singulett-MLCT-Zustand $^1(d'\pi^*)$ betrachtet (siehe Abbildung 4-2d), so kann die nach erster Ordnung korrigierte Wellenfunktion geschrieben werden als^{17,51}

$$| ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle^{SOC} = | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle + a | ^1(d'\pi^*) \rangle \quad (4.19)$$

mit $| ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle$ und $| ^1(d'\pi^*) \rangle$ als den jeweils ungestörten Wellenfunktionen. Für den Mischungskoeffizienten a gilt^{17,51}

$$a = \frac{\langle ^1(d'\pi^*) | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle}{E[^3(d\pi^*)] - E[^1(d'\pi^*)]} \quad (4.20)$$

mit $E[^3(d\pi^*)]$ und $E[^1(d'\pi^*)]$ als den ungestörten Energien der Zustände.^k Für die energetische Stabilisierung des $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Unterzustandes durch SOC können ebenfalls störungstheoretische Formalismen herangezogen werden. Während die Korrekturenergie erster Ordnung gleich Null ist, ergibt sich in zweiter Ordnung:

$$E[^3(d\pi^*)_{+1}]^{SOC} = E[^3(d\pi^*)] + \frac{\left| \langle ^1(d'\pi^*) | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle \right|^2}{E[^3(d\pi^*)] - E[^1(d'\pi^*)]} \quad (4.21)$$

^k Da alle drei Subniveaus eines Triplet-Zustandes dieselbe ungestörte Energie besitzen wird der M_S -Index in den Ausdrücken für ungestörte Energien im Folgenden weggelassen.

Da die SOC-Matrixelemente für die Kopplungen des $^1(d'\pi^*)$ -Zustandes mit den drei Subniveaus des $^3(d\pi^*)$ -Zustandes ($M_S = -1, 0, 1$) im Allgemeinen verschieden groß sind, resultieren jeweils unterschiedliche Mischungskoeffizienten nach Gleichung (4.20) und somit unterschiedlich große energetische Stabilisierungen der gestörten Unterzustände. Somit erhält man eine durch Spin-Bahn-Kopplung verursachte Nullfeldaufspaltung, die im Falle von 5d-Übergangsmetallkomplexen die durch Spin-Spin-Kopplung verursachte deutlich geringere Triplett-Aufspaltung vernachlässigbar macht.

Die vielleicht wichtigste Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung ist eine drastische Erhöhung der radiativen Rate für den Übergang aus dem $^3(d\pi^*)$ -Unterzustand in den Singulett-Grundzustand S_0 . Für den Übergang aus dem ungestörten Zustand gilt¹⁷

$$k_r \left(^3(d\pi^*)_{+1} \right) = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \cdot \left| \langle S_0 | e\vec{r} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle \right|^2 \quad (4.22)$$

mit der elektronischen Übergangsenergie $\bar{\nu}$ und dem Dipoloperator $e\vec{r}$. Ohne Berücksichtigung von Zustandsmischungen ist die durch Gleichung (4.22) ausgedrückte radiative Rate gleich Null, da der Übergang zwischen dem ungestörten $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Subniveau und dem S_0 spinverboten ist. Bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung zwischen $^3(d\pi^*)_{+1}$ und $^1(d'\pi^*)$ wird Gleichung (4.22) zu¹⁷

$$k_r \left(^3(d\pi^*)_{+1}^{SOC} \right) = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \cdot \left| \frac{\langle ^1(d'\pi^*) | H_{SO} | ^3(d\pi^*)_{+1} \rangle}{E \left[^3(d\pi^*) \right] - E \left[^1(d'\pi^*) \right]} \cdot \langle S_0 | e\vec{r} | ^1(d'\pi^*) \rangle \right|^2 \quad (4.23)$$

mit $\langle S_0 | e\vec{r} | ^1(d'\pi^*) \rangle$ als Dipolübergangsmatrixelement zwischen den Singulett-Zuständen S_0 und $^1(d'\pi^*)$. Eine hohe Erlaubtheit (Oszillatorstärke) des $S_0 \leftrightarrow ^1(d'\pi^*)$ -Überganges ist also Voraussetzung für eine hohe radiative Rate des Prozesses $^3(d\pi^*)_{+1} \rightarrow S_0$. Die im Allgemeinen verschiedenen radiativen Raten der anderen beiden $^3(d\pi^*)$ -Subniveaus sind wiederum eine Konsequenz der unterschiedlich effizienten SOC mit $^1(d'\pi^*)$.

Die Kopplung mit nur einem höher liegenden 1 MLCT-Zustand stellt wie erwähnt nur eine Näherung dar. Falls zusätzliche Zustände berücksichtigt werden sollen, muss der Ausdruck für die radiative Rate um die entsprechenden Mischungskoeffizienten und Dipolmatrixelemente erweitert werden (siehe Kapitel 4.5). Die Spin-Bahn-Kopplung der $^3(d\pi^*)$ -Subniveaus mit dem aus demselben d-Orbital resultierenden 1 MLCT-Zustand kann nach Regel C in Kapitel 4.2 allerdings vernachlässigt werden. Theoretische Untersuchungen der photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zeigen, dass auch in realen Systemen nur sehr schwache SOC zwischen den Subniveaus des tiefsten 3 MLCT-Zustandes und dem entsprechenden 1 MLCT vorliegt.^{280, 297-299}

4.4 Indirekte Spin-Bahn-Kopplung

Die Überlegungen des vorherigen Kapitels haben gezeigt, dass effiziente direkte Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen nur möglich ist, falls es sich beim tiefsten Triplett um einen MLCT- ($d\pi^*$ -) Zustand handelt. Allerdings wurden auch für Übergangsmetallkomplexe mit T_1 -Zuständen von nahezu reinem LC- ($\pi\pi^*$ -) Charakter größere Nullfeldaufsplittings und deutlich höhere radiative Desaktivierungsraten als im Falle der tiefsten Triplett-Zustände von organischen Molekülen gefunden.^{290,294-296,300,301} Für eine Rationalisierung dieser Beobachtungen wurde angenommen, dass die ^3LC -Subniveaus durch Konfigurationswechselwirkung (CI) mit den Subniveaus höher liegender $^3\text{MLCT}$ -Zustände mischen können.^{288,289,294,302} Auf der MO-Theorie basierende Formalismen, die von einer Mischung besetzter d- und π -Orbitale ausgehen, führen zu vergleichbaren Ergebnissen.³⁰³ Es handelt sich bei den T_1 -Zuständen also nicht mehr um „reine“ LC- oder MLCT-Zustände.

Für eine vereinfachte Darstellung wird im Folgenden wiederum ein Drei-Zustands-System aus dem ^3LC -Subniveau $^3(\pi\pi^*)_{+1}$, dem $^3\text{MLCT}$ -Subniveau $^3(d\pi^*)_{+1}$ und dem $^1\text{MLCT}$ -Zustand $^1(d'\pi^*)$ betrachtet. Die relevanten Mischungen dieser Zustände sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

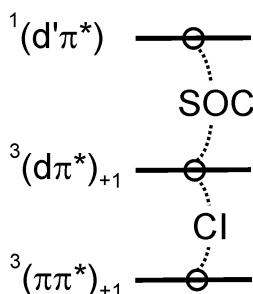


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung der Zustandsmischungen in einem System aus den drei (Unter-) Zuständen $^3(\pi\pi^*)_{+1}$, $^3(d\pi^*)_{+1}$ und $^1(d'\pi^*)$. SOC: Spin-Bahn-Kopplung, CI: Konfigurationswechselwirkung.

Der $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustand kann durch Konfigurationswechselwirkung mit dem $^3(d\pi^*)_{+1}$ -Subniveau mischen, da die CI-Auswahlregeln $\Delta S = 0$ und $\Delta M_S = 0$ erfüllt sind. Unter Betrachtung von CI als einziger Störung kann die Wellenfunktion des entsprechend gestörten ^3LC -Unterzustandes geschrieben werden als^{288,289,294}

$$\left| ^3(\pi\pi^*)_{+1} \right\rangle^{CI} = \left| ^3(\pi\pi^*)_{+1} \right\rangle + b \left| ^3(d\pi^*)_{+1} \right\rangle \quad (4.24)$$

mit dem Mischungskoeffizienten b ausgedrückt durch

$$b = \frac{\langle {}^3(d\pi^*)_{+1} | H_{CI} | {}^3(\pi\pi^*)_{+1} \rangle}{E[{}^3(\pi\pi^*)] - E[{}^3(d\pi^*)]} \quad (4.25)$$

und H_{CI} als klassischem elektronischem Hamiltonoperator. Je größer b , desto höher ist der ${}^3\text{MLCT}$ -Anteil an der gestörten ${}^3\text{LC}$ -Wellenfunktion.

Die beiden anderen Subniveaus des betrachteten ${}^3(\pi\pi^*)$ -Zustandes erhalten auf analoge Weise identische Beimischungen der entsprechenden ${}^3(d\pi^*)$ -Unterzustände mit denselben M_S -Werten. CI als alleinige Störung führt somit nicht zu verschiedenen energetischen Stabilisierungen der ${}^3(\pi\pi^*)$ -Unterzustände und zu keiner Erhöhung der Nullfeldaufspaltung. Da, wie erwähnt, nur Zustände identischer Multiplizität via CI mischen können, werden die radiativen Raten der Übergänge aus den ${}^3(\pi\pi^*)$ -Subniveaus in den S_0 -Grundzustand durch Konfigurationswechselwirkung außerdem nicht erhöht.

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben wurde, kann allerdings effiziente Spin-Bahn-Kopplung des ${}^3(d\pi^*)_{+1}$ -Unterzustandes mit dem ${}^1(d'\pi^*)$ -Zustand vorliegen, wodurch der in Abbildung 4-3 dargestellte zweistufige Mechanismus trotzdem die Beimischung von ${}^1\text{MLCT}$ -Charakter zum ligandenzentrierten ${}^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustand ermöglicht. Falls sowohl SOC als auch CI als Störungen berücksichtigt werden, kann die Wellenfunktion des doppelt gestörten ${}^3\text{LC}$ -Subniveaus in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen geschrieben werden als:

$$|{}^3(\pi\pi^*)_{+1}\rangle^{CI/SOC} = |{}^3(\pi\pi^*)_{+1}\rangle + b |{}^3(d\pi^*)_{+1}\rangle + a \cdot b |{}^1(d'\pi^*)\rangle \quad (4.26)$$

Die Mischungskoeffizienten a und b sind durch die Gleichungen (4.20) und (4.25) gegeben.

Im Rahmen dieser indirekten Spin-Bahn-Kopplung des ${}^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Subniveaus mit dem ${}^1(d'\pi^*)$ -Zustand über Konfigurationswechselwirkung mit ${}^3(d\pi^*)_{+1}$ ergibt sich für die radiative Rate des Überganges aus dem doppelt gestörten ${}^3\text{LC}$ -Unterzustand in den S_0 -Grundzustand:

$$k_r({}^3(\pi\pi^*)_{+1}^{CI/SOC}) = \frac{64\pi^4 \bar{V}^3}{3hc^3} \cdot \frac{\langle {}^3(d\pi^*)_{+1} | H_{CI} | {}^3(\pi\pi^*)_{+1} \rangle}{E[{}^3(\pi\pi^*)] - E[{}^3(d\pi^*)]} \cdot \left| \frac{\langle {}^1(d'\pi^*) | H_{SO} | {}^3(d\pi^*)_{+1} \rangle}{E[{}^3(d\pi^*)] - E[{}^1(d'\pi^*)]} \cdot \langle S_0 | e\vec{r} | {}^1(d'\pi^*) \rangle \right|^2 \quad (4.27)$$

Die radiative Rate wird folglich durch das Produkt der SOC- und CI-Mischungskoeffizienten a und b und des Dipolübergangsmatrixelementes $\langle S_0 | e\vec{r} | {}^1(d'\pi^*) \rangle$ bestimmt.

Die Berechnung der Energiestabilisierung des doppelt gestörten und durch Gleichung (4.26) ausgedrückten ${}^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustandes erfordert die Lösung eines relativ komplexen Eigenwertproblems (hier nicht durchgeführt, siehe aber Referenz 286).

Bei einem Vergleich der beschriebenen indirekten Spin-Bahn-Kopplung über Konfigurationswechselwirkung mit der in Kapitel 4.3 vorgestellten direkten SOC wird ersichtlich, dass erstere aufgrund der Involvierung von drei Zuständen ($^3(\pi\pi^*)_{+1}$, $^3(d\pi^*)_{+1}$ und $^1(d'\pi^*)$) und zwei Störungen (CI und SOC) in dem vorgestellten Modell von *zwei* Matrixelementen und *zwei* Energienennern abhängt, während letztere einzig durch das SOC-Matrixelement zwischen $^3(d\pi^*)_{+1}$ und $^1(d'\pi^*)$ sowie die entsprechende Energiedifferenz bestimmt wird. Als Konsequenz des „Umwegs“ über CI ist die indirekte Spin-Bahn-Kopplung des $^3(\pi\pi^*)_{+1}$ -Unterzustandes weniger effizient als die direkte SOC im Falle von $^3(d\pi^*)_{+1}$, was zu einer stärkeren Erhöhung der radiativen Rate und einer größeren energetischen Stabilisierung in letzterem Fall führt. Da Entsprechendes in analoger Weise für die anderen Subniveaus der jeweiligen Zustände gilt, können für den $^3(d\pi^*)$ -Zustand außerdem eine höhere gemittelte radiative Rate und eine größere Nullfeldaufspaltung erwartet werden als für den betrachteten $^3(\pi\pi^*)$ -Zustand.

4.5 Trends in realen Systemen

Zur Beschreibung der Auswirkungen von Spin-Bahn-Kopplung auf die photophysikalischen Eigenschaften der emittierenden Triplett-Zustände realer Systeme reichen die oben vorgestellten einfachen Modelle nicht aus, da in Übergangsmetallkomplexen eine Vielzahl zusätzlicher elektronischer Zustände zu berücksichtigen ist. Für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ wurden beispielsweise 70 elektronische Zustände innerhalb einer Energie von 1 eV ($\approx 8000 \text{ cm}^{-1}$) berechnet.²⁸⁰ Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, können viele dieser Zustände mit zur Photophysik der tiefsten Triplets beitragen, falls die Symmetrien der entsprechenden Wellenfunktionen eine Mischung erlauben und die genannten SOC- und CI-Auswahlregeln erfüllt sind.

Im Falle direkter Spin-Bahn-Kopplung mit einer Vielzahl höherer Zustände können die Energie und die radiative Rate eines T_1 -Unterzustandes durch die Gleichungen (4.28) und (4.29) beschrieben werden. Im Folgenden wird dabei die in Kapitel 3.1 eingeführte Nomenklatur benutzt. Für die Energie von T_1 -Subniveau i ($i = \text{I, II, III}$) gilt^{17,304}

$$E(i) = E_{T_1} + \sum_{n,j} \frac{|\langle T_n(j) | H_{SO} | T_1(i) \rangle|^2}{E[T_1] - E[T_n]} + \sum_m \frac{|\langle S_m | H_{SO} | T_1(i) \rangle|^2}{E[T_1] - E[S_m]} \quad (4.28)$$

während die radiative Rate ausgedrückt werden kann als:^{17,299}

$$k_r(i) = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \cdot \left| \sum_m \frac{\langle S_m | H_{SO} | T_1(i) \rangle}{E[T_1] - E[S_m]} \cdot \langle S_0 | e\vec{r} | S_m \rangle \right|^2 \quad (4.29)$$

$E[S_m]$ und $E[T_n]$ sind die ungestörten Energien der höher liegenden Singulett S_m und Triplett T_n . $T_n(j)$ bezeichnet einen Unterzustand j von T_n . Die Gleichungen (4.28) und (4.29) können als verallgemeinerte Erweiterungen der Gleichungen (4.21) und (4.23) aufgefasst werden. Es muss beachtet werden, dass die energetische Stabilisierung sowohl durch SOC mit höher liegenden Singulett S_m als auch mit Triplett-Unterzuständen $T_n(j)$ bestimmt wird, während letztere aufgrund der vernachlässigbar kleinen Dipolübergangsmatrixelemente $\langle S_0 | e\vec{r} | T_n(j) \rangle$ keinen Einfluss auf die radiative Rate haben.

Im Falle von realen Systemen mit emittierenden ^3LC -Zuständen sind die in Kapitel 4.4 abgeleiteten Formeln der durch Konfigurationswechselwirkung vermittelten indirekten Spin-Bahn-Kopplung entsprechend zu erweitern. Da dies, wie oben erwähnt, bereits für ein Drei-Zustands-System ein nichttriviales Problem darstellt, wird an dieser Stelle auf weiterführende mathematische Erläuterungen verzichtet. Das in Abbildung 4-4 dargestellte Schema macht deutlich, dass mit Verweis auf die oben genannten Relationen bereits im Falle eines ^3LC -Unterzustandes i und jeweils zweier höher liegender Singulett- und Triplett-MLCT (Unter-) Zustände *zwei* CI- und *drei* dominierende SOC-Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Eine störungstheoretische Behandlung der indirekten Spin-Bahn-Kopplung entwickelt sich bei steigender Anzahl der beitragenden Zustände also rasch zu einem sehr umfangreichen Problem.

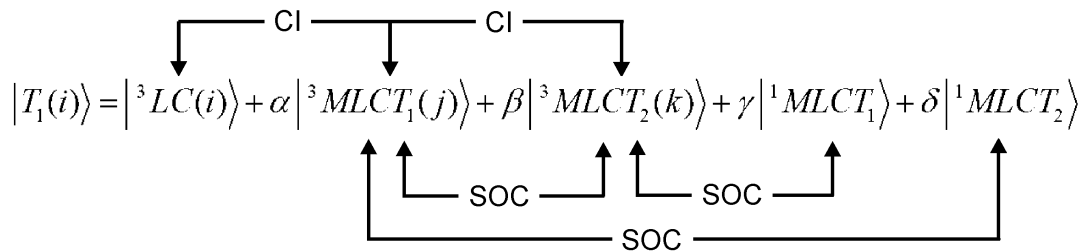


Abbildung 4-4: Schematische Darstellung der durch Spin-Bahn-Kopplung (SOC) und Konfigurationswechselwirkung (CI) verursachten relevanten Beimischungen von vier höher liegenden (Unter-) Zuständen in den ^3LC -Unterzustand i . Der aus den Mischungen resultierende Unterzustand wird als $T_1(i)$ bezeichnet. α , β , γ und δ beschreiben die Mischungskoeffizienten der beigemischten Wellenfunktionen.

Das in Kapitel 4.4 gesagte kann auf die Situation in realen Systemen übertragen werden: Aufgrund der deutlich größeren Zahl an relevanten CI- und SOC-Matrixelementen sowie an entsprechenden Energienennern ist indirekte Spin-Bahn-Kopplung von ^3LC -Zuständen prinzipiell weniger effizient als direkte SOC im Falle von $^3\text{MLCT}$ -Zuständen. Letztere sollten folglich höhere Nullfeldaufspaltungen und höhere radiative Raten ihrer Subniveaus aufweisen als ^3LC -Zustände.

4.6 Einfluss der Koordinationsgeometrie

Im Rahmen der in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten störungstheoretischen Betrachtungen wurde deutlich, dass die Energiestabilisierungen und die radiativen Raten von T_1 -Unterzuständen durch direkte oder indirekte Spin-Bahn-Kopplung von Matrixelementen des SOC-, des CI- und des Dipolübergangsoperators bestimmt werden. Der Einfluss der Störung ist allerdings auch von der energetischen Differenz der jeweils betrachteten ungestörten Zustände abhängig: Je größer diese Differenz ist, desto geringer ist die Zustandsmischung durch SOC oder CI.

Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, ist effektive Spin-Bahn-Kopplung nur möglich, falls es sich bei den koppelnden Zuständen um Singulett- oder Triplett-MLCT- ($d\pi^*$ -) Zustände handelt, die aus *unterschiedlichen* d-Orbitalen resultieren, während das jeweilige π^* -Orbital identisch sein muss. In erster Näherung können die Energiedifferenzen der Zustände folglich durch die Orbitalenergiedifferenzen der entsprechenden d-Orbitale ausgedrückt werden.¹

Die durch die Ligandenfeldtheorie beschriebene Aufspaltung der Zentralmetall-d-Orbitale hängt dabei sowohl von der Art und Ladung des Zentralmetallions, als auch von den Ligandenfeldstärken und Bindungseigenschaften der Liganden sowie ihrer Koordinationsgeometrie ab.^{176,177} Falls (pseudo-) quadratisch-planare Pt(II)- und (pseudo-) oktaedrische Ir(III)-Komplexe mit identischen Liganden verglichen werden, können in erster Näherung nur die Einflüsse der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie betrachtet werden. Abbildung 4-5a zeigt schematisch die Aufspaltung der d-Orbitale für einen exakt oktaedrischen Komplex. Wie bei allen anderen Darstellungen in Abbildung 4-5 ist zusätzlich ein als LUMO dienendes unbesetztes π^* -Orbital gezeigt. Bei exakter Oktaedersymmetrie (Punktgruppe O_h) spalten die d-Orbitale in zwei Gruppen auf. Die Orbitale d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} bilden die energetisch stabilisierten dreifach entarteten t_{2g} -Orbitale, die destabilisierten Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} sind zweifach entartet und weisen e_g -Symmetrie auf. Für d^6 -Zentralionen wie Ir(III) ist die t_{2g} -Schale vollständig besetzt, während die e_g -Orbitale unbesetzt sind. Um Emissionsquenching durch thermische Besetzung von dd^* -Zuständen zu verhindern (siehe Kapitel 3.2 und 3.6.1), ist zu gewährleisten, dass die e_g -Orbitale bei ausreichend hoher Energie liegen.

¹ In Kapitel 3.2 wurde erläutert, dass diese Annahme nicht die durch die Austauschwechselwirkung bedingte Aufspaltung in Singulett- und Triplett-Zustände berücksichtigt. Da aufgrund der identischen Orbitalnatur allerdings ähnliche Austauschenergien für die hier betrachteten MLCT-Zustände angenommen werden können, erlaubt die Betrachtung der d-Orbital-Energiedifferenzen eine gute Abschätzung der Zustands-Energiedifferenzen.

Im Falle von Komplexen mit cyclometallisierenden Liganden ist die Symmetrie erniedrigt, was zu einer Aufhebung der Orbitalentartung führt.^m So sind die vormaligen t_{2g} -Orbitale (nun als d_1 , d_2 und d_3 bezeichnet) um einen relativ geringen energetischen Betrag aufgespalten (Abbildung 4-5b). Die exakte Größe der Aufspaltung hängt unter anderem von der jeweiligen Komplexsymmetrie und eventuellen Verzerrungen ab.²⁸⁹ Für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) wurden beispielsweise t_{2g} -Aufspaltungen von wenigen hundert Wellenzahlen berichtet.³⁰⁵⁻³⁰⁷ Aufgrund der in Kapitel 4.2 diskutierten SOC-Regeln und der relativ kleinen Energienenner können die Subniveaus des tiefsten MLCT-Zustandes $^3(d_1\pi^*)$ durch Spin-Bahn-Kopplung effizient mit den Subniveaus der Triplets $^3(d_2\pi^*)$ und $^3(d_3\pi^*)$ sowie den Singulets $^1(d_2\pi^*)$ und $^1(d_3\pi^*)$ wechselwirken, was zu großen Nullfeldaufspaltungen und hohen radiativen Raten führen kann.

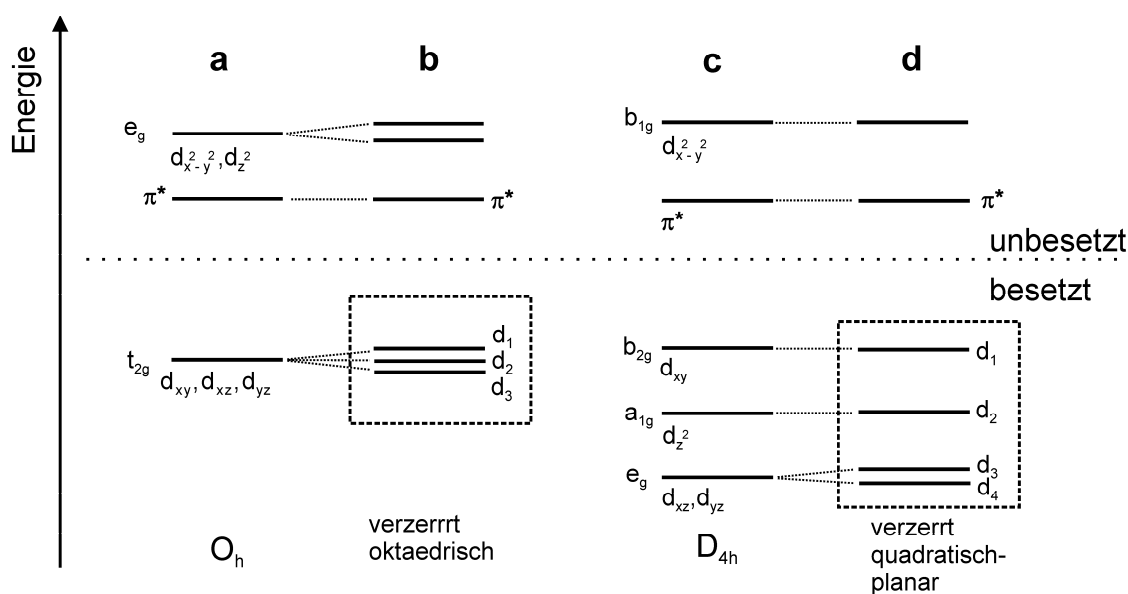


Abbildung 4-5: Schematische Aufspaltungen der Zentralmetall-d-Orbitale in (a) einem exakt oktaedrischen, (b) einem verzerrt oktaedrischen, (c) einem exakt quadratisch-planaren und (d) einem verzerrt quadratisch-planaren Komplex.^{176,178} In allen Fällen ist zusätzlich ein als LUMO fungierendes unbesetztes π^* -Orbital abgebildet. Die gestrichelten Kästen symbolisieren die höheren Aufspaltungen der besetzten d-Orbitale in (d) verglichen mit (b).

Als Konsequenz ihrer quadratisch-planaren Koordination tritt für Pt(II)-Komplexe eine deutlich andere Ligandenfeldaufspaltung auf als im eben geschilderten (pseudo-) oktaedrischen Fall. Außerdem sind aufgrund des d^8 -Charakters des Zentralions vier d-Orbitale vollständig besetzt, nur das stark antibindende $d_{x^2-y^2}$ -Orbital ist unbesetzt.

Abbildung 4-5c zeigt die im Rahmen der Ligandenfeldtheorie durch rein elektrostatische Wechselwirkungen erhaltene Aufspaltung der Pt(II)-d-Orbitale im Falle von Liganden mit

^m Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ir(III)-Komplexe haben C_2 - bzw. C_1 -Symmetrie, in diesen Punktgruppen treten keine entarteten Zustände auf.

starkem Ligandenfeld und bei exakter D_{4h} -Symmetrie.¹⁷⁶ Die Reihenfolge der Orbitale und ihre individuellen Aufspaltungen hängen dabei signifikant von der Art und den Bindungseigenschaften der jeweiligen Liganden ab. Starke Rückbindungseffekte, wie sie zum Beispiel durch die CN^- -Liganden in $[Pt(CN)_4]^{2-}$ gegeben sind, können zu einer Änderung der Orbitalabfolge und der jeweiligen Aufspaltungen führen.³⁰⁸ Trotz dieser zu berücksichtigenden Effekte ist die Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem HOMO-1 im Allgemeinen relativ groß.

Erniedrigung der Symmetrie führt wiederum zu einer Aufhebung der Entartung der e_g -Orbitale d_{xz} und d_{yz} (Abbildung 4-5d). Analog zu der bei oktaedrischen Komplexen beschriebenen Situation ist effiziente Spin-Bahn-Kopplung zwischen den Subniveaus des niedrigsten 3MLCT -Zustandes $^3(d_1\pi^*)$ und den Unterzuständen der Triplets $^3(d_2\pi^*)$, $^3(d_3\pi^*)$ und $^3(d_4\pi^*)$ sowie den Singulets $^1(d_2\pi^*)$, $^1(d_3\pi^*)$ und $^1(d_4\pi^*)$ möglich. Allerdings sind die Energiedifferenzen der besetzten d-Orbitale im Falle (pseudo-) quadratisch-planarer Pt(II)-Komplexe meist deutlich größer als im Falle (pseudo-) oktaedrischer Ir(III)-Komplexe. Für $[Pt(CN)_4]^{2-}$ wurde beispielsweise ein Abstand von etwa 4000 cm^{-1} zwischen den höchsten besetzten d-Orbitalen (HOMO und HOMO-1) berechnet.³⁰⁸ Entsprechendes trifft auf die resultierenden Zustände und somit die Energienenner in den Gleichungen (4.28) und (4.29) zu, wodurch die Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung im quadratisch-planaren Fall im Allgemeinen geringer sind als im oktaedrischen Fall.

Es sei angemerkt, dass der geschilderte Einfluss der Koordinationsgeometrie auf die Position der d-Orbitale und somit die Energiedifferenzen der resultierenden Zustände nicht nur für die direkte Spin-Bahn-Kopplung eines emittierenden $MLCT$ -Triplets gilt, sondern auch für einen T_1 -Zustand von LC-Charakter, der durch indirekte Spin-Bahn-Kopplung via CI mit höher liegenden Zuständen wechselwirkt. In letzterem Fall gewinnt zusätzlich die relative energetische Lage besetzter π -Orbitale an Bedeutung, des Weiteren müssen die durch die stärkere Austauschwechselwirkung in der Regel höheren Singulett-Triplett-Aufspaltungen von LC-Zuständen berücksichtigt werden (siehe Kapitel 3.2).

5. Blau emittierende Ir(III)-Komplexe

5.1 Vorbemerkungen

Im Rahmen der Diskussion in Kapitel 2 wurde bereits deutlich, dass oktaedrisch koordinierte cyclometallierte Ir(III)-Komplexe aufgrund ihrer oftmals ausgezeichneten photophysikalischen Eigenschaften in vielen Fällen das Mittel der Wahl für den Einsatz als Emmitter in OLEDs darstellen. Ausgehend vom schon mehrmals erwähnten effizient grün emittierenden „Standardkomplex“ Ir(ppy)₃ kann der Emissionsbereich durch chemische Modifikationen sowohl rot- als auch blauverschoben werden, oftmals sogar unter Beibehaltung der hohen Emissionsquantenausbeute und der kurzen Abklingdauer.³⁰⁹⁻³¹¹

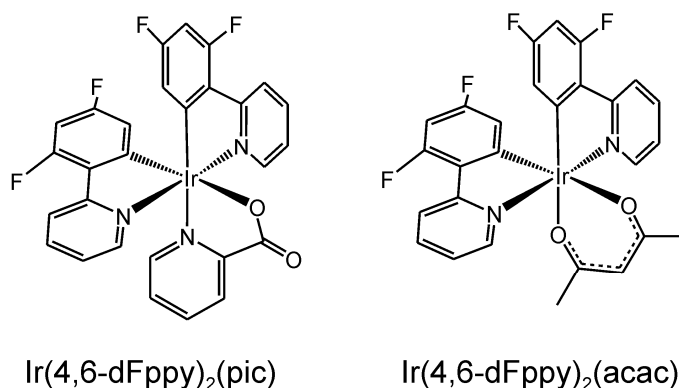


Abbildung 5-1: Strukturen von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$. In beiden Komplexen liegt bezüglich der 4,6-dFppy-Liganden eine cis-C,C, trans-N,N-Konfiguration am Ir(III)-Zentrum vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die blau bzw. türkis emittierenden Verbindungen $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ (4,6-dFppy = (4',6'-Difluorophenyl)pyridinat, pic = Picolinat, acac = Acetylacetonat) untersucht (siehe Abbildung 5-1). Beide wurden erstmals in der Arbeitsgruppe von Thompson synthetisiert.^{312,313} Die Blauverschiebung der Emission im Vergleich zu Ir(ppy)₃ kann durch eine Stabilisierung des HOMO durch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten am Phenylring rationalisiert werden, wohingegen das LUMO kaum beeinflusst wird.^{310,314} Bei beiden Substanzen handelt es sich – im Gegensatz zum homoleptischen Ir(ppy)₃ – um heteroleptische Komplexe, in denen ein chromophorer C[^]N-Ligand durch einen so genannten Hilfsliganden L[^]X ausgetauscht ist.^{309,315,316} Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, liegen die elektronischen Zustände von Hilfsliganden wie (acac) oder (pic) bei sehr hohen Energien, so dass sie die Emissionseigenschaften von Übergangsmetallkomplexen in erster Näherung nur unwesentlich

beeinflussen.¹⁷⁹ Heteroleptische Komplexe sind synthetisch leichter und in größerer Ausbeute zugänglich als ihre homoleptischen Analoga³⁰⁹ und weisen außerdem oftmals bessere Löslichkeitseigenschaften auf.³¹⁴

Vor allem Ir(4,6-dFppy)₂(pic) (in der Literatur oftmals als Flrpic abgekürzt) stellt ein für OLED-Anwendungen hochinteressantes Material dar. Der Komplex wurde erfolgreich als Emitter in blau emittierenden OLEDs eingesetzt,³¹⁷⁻³²⁰ unter Verwendung eines bipolaren Matrixmaterials mit hoher Triplettenergie konnte beispielsweise ein Device mit einer externen Quanteneffizienz von 24 % und einer Lichtausbeute von 46 lm/W bei 100 cd/m² realisiert werden.³²¹ Auch in Mehrschicht-OLEDs für Weißlichtemission kam Ir(4,6-dFppy)₂(pic) in Kombination mit niederenergetischeren Emittlern zum Einsatz,^{142,322,323} die Substanz wurde außerdem als Lochblockier- und Elektronentransportmaterial verwendet.⁹³ Der Komplex wurde sowohl auf theoretischer Basis,^{324,325} als auch bezüglich seiner elektrochemischen Eigenschaften³²⁵⁻³²⁷ und im Hinblick auf Energietransfer- und Quenchprozesse in verschiedenen Matrizen^{54,328,329} untersucht, allerdings existieren bisher nur wenige und teils wenig detaillierte photophysikalische Studien.^{325, 330-332}

Von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) sind spektroskopische Untersuchungen bei Raumtemperatur^{179,330,332} und theoretische Arbeiten^{324,333} bekannt. In der OLED-Forschung fand der Komplex aufgrund seiner niederenergetischeren Emission und etwas geringeren Photolumineszenzquantenausbeute (siehe Kapitel 5.2) bisher allerdings weitaus weniger Beachtung als Ir(4,6-dFppy)₂(pic).

Im Rahmen dieser Arbeit sollen beide Substanzen detailliert photophysikalisch charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf der erstmaligen Untersuchung von Hilfsligandeneinflüssen durch hochauflösende optische Spektroskopie sowie auf den Auswirkungen verschiedener Matrizen auf die Eigenschaften der jeweiligen T₁-Zustände. Ein Vergleich der Ir(III)-Komplexe mit an späterer Stelle vorgestellten Pt(II)-Komplexen mit identischen bzw. vergleichbaren Liganden ermöglicht außerdem eine experimentelle Verifizierung der in Kapitel 4 abgeleiteten Spin-Bahn-Kopplungs-Modelle (siehe Kapitel 6.2.4).

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden größtenteils bereits veröffentlicht und sind in den Referenzen 286, 334 und 335 zu finden.

5.2 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 5-2 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von Ir(4,6-dFppy)₂(pic) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) gelöst in CH₂Cl₂ (*c* ≈ 10⁻⁵ mol/L) bei Raumtemperatur. Wie in Kapitel 4 geschildert wurde, handelt es sich bei den tiefsten elektronischen Zuständen in Übergangsmetallkomplexen aufgrund der durch Spin-Bahn-Kopplung und Konfigurationswechselwirkung verursachten Mischungen um keine „reinen Zustände“, weshalb die im

Folgenden gemachten Klassifizierungen der Absorptions- und Emissionsbanden nur als relativ grobe Näherungen dienen können.

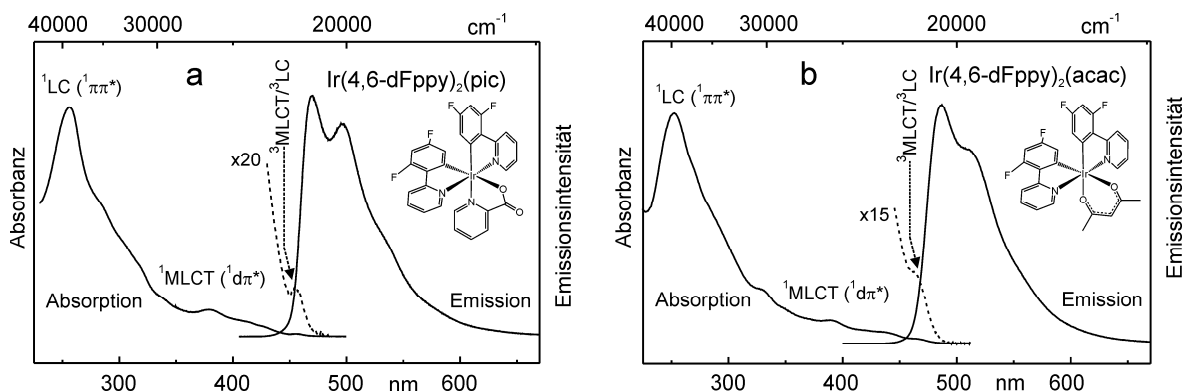


Abbildung 5-2: Absorptions- und Emissionsspektren von Ir(4,6-dFppy)₂(pic) (a) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) (b) bei $T = 300\text{ K}$ in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Die Absorptionsspektren sind in den Bereichen schwacher Absorbanz um den Faktor 20 (a) bzw. 15 (b) vergrößert.

Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren der beiden Komplexe sind sich ähnlich. Die intensiven Absorptionsbanden im Bereich unter etwa 350 nm (28570 cm^{-1}) mit Maxima bei 256 nm (39060 cm^{-1}) (a) bzw. 252 nm (39680 cm^{-1}) (b) können durch Vergleiche mit dem Absorptionsspektrum des freien (4,6-dFppy)-Liganden (nicht gezeigt) und aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten¹⁷⁹ spinerlaubten Übergängen aus dem S_0 -Grundzustand in ¹LC- (¹ππ*)-Zustände der chromophoren Liganden zugeordnet werden. Höchstwahrscheinlich liegen in diesem Bereich auch ¹LC-Zustände der Liganden (pic) und (acac), die allerdings durch die (4,6-dFppy)-Absorptionen verdeckt sind.

Die niederenergetischeren Banden treten hingegen in den Absorptionsspektren der freien Liganden nicht auf, was eine Beteiligung des Zentralmetallions nahe legt. Da Übergänge aus dem Grundzustand in LF-Zustände paritätsverboten sind und LMCT-Zustände in Ir(III)-Komplexen mit cyclometallisierenden Liganden bei sehr hohen Energien liegen (siehe Kapitel 3.2), werden die Banden in Analogie zu strukturell ähnlichen Ir(III)-Komplexen^{193,309,310,313} als Übergänge in MLCT-Zustände klassifiziert. Die intensiven Banden bis etwa 450 nm (22200 cm^{-1}) entsprechen ¹MLCT-Zuständen, während die deutlich schwächeren Banden bei niedrigerer Energie Absorptionen der tiefsten Triplett-Zustände repräsentieren. Die jeweils niederenergetischsten Absorptionsbanden bei 456 nm (21930 cm^{-1}) (Ir(4,6-dFppy)₂(pic)) bzw. 465 nm (21500 cm^{-1}) (Ir(4,6-dFppy)₂(acac)) überlappen mit den entsprechenden Emissionen und stellen die elektronischen Übergänge zwischen den jeweiligen S_0 - und T_1 -Zuständen dar. Da die T_1 -Absorptionen in beiden Komplexen deutlich beobachtet werden können, lässt bereits die Raumtemperaturabsorption effiziente Spin-Bahn-Kopplung des T_1 mit höher liegenden Zuständen erkennen.

Die Emissionsspektren beider Komplexe sind etwas strukturierter als das von Ir(ppy)_3 ,¹⁹³ aber deutlich breiter als z.B. im Falle von $\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$ ($\text{btp} = (2\text{-Benzothienyl})\text{-pyridinat}$).³³⁶ Die Emission von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ mit einem Maximum bei 470 nm (21280 cm^{-1}) ist verglichen mit der von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ ($\lambda_{\text{max}} = 484\text{ nm}$ (20660 cm^{-1})) etwas blauverschoben. Außerdem ist ein zweites Maximum bei niedrigerer Energie, das Übergängen in überlappende Vibrationsmoden des Grundzustandes entspricht, deutlicher ausgeprägt. Für $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ können in sauerstoffbefreiter CH_2Cl_2 -Lösung eine Emissionsquantenausbeute von $\phi_{\text{PL}} = 0.83$ und eine Abklingdauer von $\tau_{\text{em}} = 1.9\text{ }\mu\text{s}$ bestimmt werden. Für $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ betragen die entsprechenden Werte $\phi_{\text{PL}} = 0.64$ und $\tau_{\text{em}} = 1.0\text{ }\mu\text{s}$.

Die photophysikalischen Eigenschaften der beiden Komplexe ändern sich bei der Verwendung von THF (Tetrahydrofuran) als Lösungsmittel nur geringfügig. Nach geringprozentiger Dotierung der Substanzen in das Polymer PMMA (Polymethylmethacrylat) sind die Emissionsmaxima hingegen leicht blauverschoben. Dieses als Lumineszenz-Rigidochromie bezeichnete Verhalten tritt auf, da sich die Polarisierung der umgebenden Matrixmoleküle in starrer Umgebung wie PMMA nicht wie in flüssiger Lösung an das veränderte Dipolmoment der elektronisch angeregten Emitttermoleküle anpassen kann.^{337,338} Diese energetisch ungünstige Situation führt zu einer Erhöhung der Emissionsenergie. Die etwas höheren Emissionsquantenausbeuten in PMMA können auf weniger stark ausgeprägte geometrische Verzerrungen nach elektronischer Anregung in der relativ starren Polymermatrix zurückgeführt werden, des Weiteren ist in PMMA kein Lösungsmittelquenching möglich (siehe auch Kapitel 3.6).

Tabelle 5-1: Photophysikalische Daten der Emissionen von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ und $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 und THF ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$) und in einem PMMA-Film ($c \approx 1\text{ Gewichts-\%}$) bei $T = 300\text{ K}$.

Substanz Lösungsmittel/ Matrix	$\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$			$\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$		
	CH_2Cl_2	THF	PMMA	CH_2Cl_2	THF	PMMA
λ_{max} [nm]	470	471	468	484	486	479
τ_{em} [μs]	1.9	1.8	1.7	1.0	1.2	1.2
ϕ_{PL}	0.83	0.84	0.89	0.64	0.67	0.74
k_r [s^{-1}]	$4.4 \cdot 10^5$	$4.6 \cdot 10^5$	$5.2 \cdot 10^5$	$6.4 \cdot 10^5$	$5.6 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^5$
k_{nr} [s^{-1}]	$0.9 \cdot 10^5$	$0.9 \cdot 10^5$	$0.6 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^5$

In Tabelle 5-1 sind die Emissionseigenschaften von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ und $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 , THF und PMMA bei Raumtemperatur zusammengefasst. Radiative und nichtradiative Desaktivierungsraten wurden durch Gleichung (3.2)

berechnet. Für eine Diskussion der photophysikalischen Unterschiede beider Substanzen sei auf Kapitel 5.6 verwiesen.

5.3 Hochauflösende Spektroskopie von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2

Die Verwendung amorpher Matrizen führt auch bei kryogenen Temperaturen meist nur zu stark verbreiterten und unstrukturierten optischen Spektren. Im Falle elektronisch neutraler und weitgehend planarer Gastmoleküle können sowohl die inhomogene Verbreiterung als auch Elektron-Phonon-Kopplungs-Effekte durch Anwendung der so genannten Shpol'skii-Matrix-Isolationstechnik oftmals deutlich reduziert werden.^{339,340} Hierunter versteht man die Verwendung langkettiger *n*-Alkane als Tieftemperaturmatrizen. Diese kristallisieren in Schichtstrukturen, in denen in geringer Konzentration eindotierte Gastmoleküle Wirtsmoleküle in definierten Gitterpositionen (Einbaulagen) ersetzen können.³⁴¹⁻³⁴³ Aufgrund der vergleichbaren Wechselwirkungen der Gastmoleküle in diesen Einbaulagen mit der Matrixumgebung resultieren nur schwach inhomogen verbreiterte elektronische und vibronische Übergänge mit Halbwertsbreiten von oftmals nur wenigen cm^{-1} . Ferner liegen die niedrigsten elektronischen Übergänge der *n*-Alkane bei Energien $> 65000 \text{ cm}^{-1}$, so dass optische Spektroskopie an Gastmolekülen in relativ inerten Matrizen in einem weiten Energiebereich möglich ist.³⁴³ Die Shpol'skii-Technik ist eine Standardmethode zur Erlangung hochaufgelöster optischer Spektren aromatischer Moleküle^{339,341-345} und hat sich auch für Pd(II)-^{167,346,347} und Pt(II)-Komplexe^{167,168,348} als geeignet erwiesen (siehe auch Kapitel 6 und 7). Im Falle oktaedrischer Ir(III)-Komplexe sind nur wenige Arbeiten über Tieftemperaturspektroskopie in *n*-Alkan-Matrizen bekannt, die publizierten Spektren sind außerdem teilweise von minderer Qualität und die Deutungen widersprüchlich.^{349,350} Kürzlich wurde allerdings gezeigt, dass bei kryogenen Temperaturen (poly)kristallin vorliegendes CH_2Cl_2 ^{351,352} eine geeignete Matrix für hochauflösende optische Spektroskopie von Ir(III)-Komplexen darstellen kann.^{52,75,336,353}

Abbildung 5-3 zeigt das Emissionsspektrum von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ bei $T = 4.2 \text{ K}$ in CH_2Cl_2 nach unselektiver Anregung bei 375 nm . Neben einer intensiven breiten Emission können zwei scharfe Linien mit Halbwertsbreiten von etwa 3 cm^{-1} bei 22080 und 21738 cm^{-1} beobachtet werden. Wie im nächsten Kapitels gezeigt werden wird, entsprechen diese Linien den elektronischen 0-0-Übergängen aus den energetisch tiefsten T_1 -Unterzuständen zweier isolierter Einbaulagen in den Grundzustand S_0 . $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ -Moleküle innerhalb einer Einbaulage sind identisch im CH_2Cl_2 -Wirtsgitter orientiert und erfahren vergleichbare Wechselwirkungen mit umgebenden Matrixmolekülen, woraus eine sehr schmale inhomogene Verteilung der elektronischen Übergangsenergien resultiert. Das Vorliegen mehrerer solcher bevorzugter Substitutionspositionen im Wirtskristall mit etwas

anderen Anordnungen der Gastmoleküle bezüglich der Wirtsumgebung führt zu unterschiedlichen Wirt-Gast-Wechselwirkungen und somit zum Auftreten mehrerer Einbaulagen. Eine große Anzahl von Emittiermolekülen ist hingegen ungeordnet in der polykristallinen CH_2Cl_2 -Matrix verteilt, die resultierende stark inhomogene Verteilung der Übergangsenergien führt (neben Elektron-Phonon-Kopplungs-Effekten) zur verbreiterten Emission in Abbildung 5-3. Die niederenergetische Einbaulage mit dem $I \leftrightarrow 0$ -Übergang bei 21738 cm^{-1} wird im Folgenden als Lage A bezeichnet, die höherenergetische ($I \leftrightarrow 0$ -Übergang bei 22080 cm^{-1}) als Lage B.

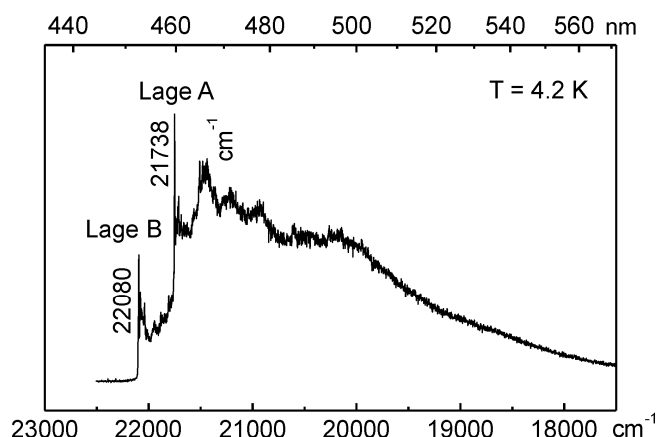


Abbildung 5-3: Emissionsspektrum von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ bei $T = 4.2 \text{ K}$ in CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$, $c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$). Neben einer stark inhomogen verbreiterten Emission treten zwei intensive diskrete Einbaulagen auf, die entsprechenden schmalbandigen elektronischen Übergänge $I \rightarrow 0$ sind als „Lage A“ und „Lage B“ gekennzeichnet.

5.3.1 Elektronische Ursprünge

Die selektive Anregung von Emittiermolekülen einer Einbaulage mittels eines durchstimmbaren schmalbandigen Farbstofflasers ermöglicht eine weitgehend individuelle Untersuchung der entsprechenden Chromophore ohne störende Beiträge von in anderen diskreten Einbaulagen vorliegenden oder stark inhomogen verteilten Emittiermolekülen. Abbildung 5-4 zeigt selektiv angeregte Emissionsspektren sowie selektiv detektierte Anregungsspektren der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge. Anhand der Spektren können die Ursprünge der Subniveaus I, II und III des emittierenden Triplett-Zustandes jeder Lage identifiziert werden.

Zur Aufnahme der Emissionsspektren von Lage A wurde die Probe bei 21814 cm^{-1} (Übergang $\text{III(A)} \leftrightarrow 0$) angeregt. Bei $T = 1.8 \text{ K}$ kann eine schmale Linie bei 21738 cm^{-1} beobachtet werden, die als elektronischer 0-0 Übergang $\text{I(A)} \rightarrow 0$ interpretiert wird. Temperaturerhöhung führt zum Herauswachsen einer zweiten Bande bei 21747 cm^{-1} , die dem 0-0-Übergang $\text{II(A)} \rightarrow 0$ entspricht. Die Intensität der Linie $\text{II(A)} \rightarrow 0$ nimmt bei

weiterer Temperaturerhöhung zu, doch selbst bei $T = 15\text{ K}$ weist der Übergang $\text{I(A)} \rightarrow 0$ eine höhere (relative) Intensität auf. Die Linie bei 21747 cm^{-1} kann, wenngleich mit sehr geringer Intensität, resonant im Anregungsspektrum bei $T = 4.2\text{ K}$ beobachtet werden. Eine zweite, weitaus intensivere in Anregung detektierte scharfe Bande bei 21814 cm^{-1} wird als 0-0 Übergang aus dem Grundzustand 0 in den T_1 -Unterzustand III(A) klassifiziert. Unter Vernachlässigung des wellenlängenabhängigen Intensitätsprofils des verwendeten Laserfarbstoffes Coumarin 120 kann aus dem Intensitätsverhältnis der Linien $0 \rightarrow \text{III(A)}$ und $0 \rightarrow \text{II(A)}$ geschlossen werden, dass der Übergang in den T_1 -Unterzustand III(A) eine etwa 60-fach höhere Oszillatorstärke bzw. Erlaubtheit aufweist als der Übergang in Unterzustand II(A) .

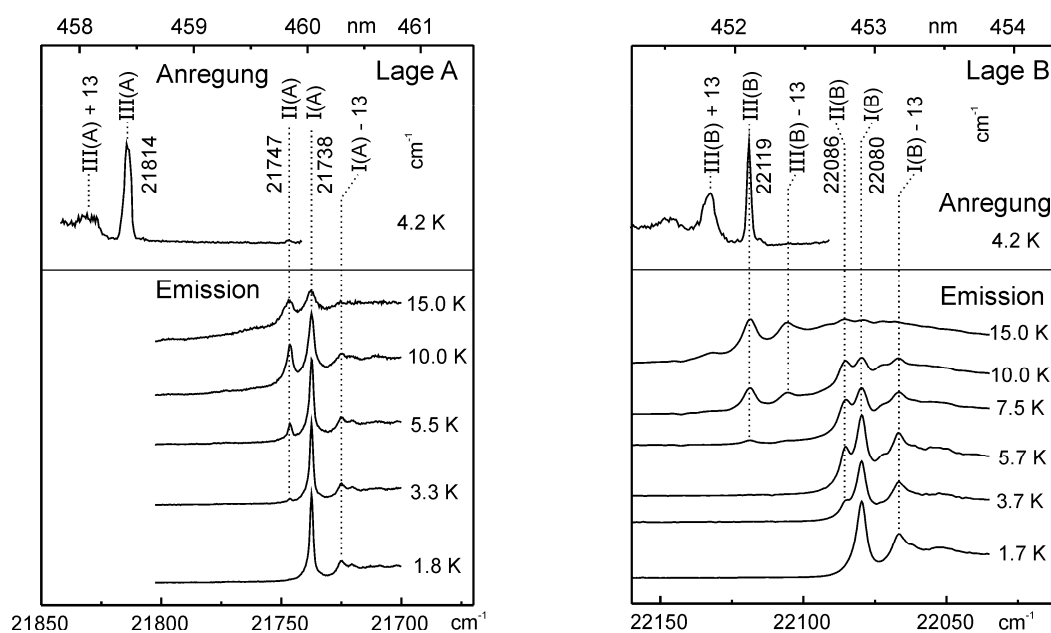


Abbildung 5-4: Lagenselektive Anregungs- und Emissionsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen. Für die Emissionsspektren wurde die Probe bei 21814 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III(A)}$) bzw. 22222 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III(B)} + 103\text{ cm}^{-1}$) angeregt, die Detektion der Anregungsspektren erfolgte bei 21738 cm^{-1} ($\text{I(A)} \rightarrow 0$) bzw. 22080 cm^{-1} ($\text{I(B)} \rightarrow 0$).

Auf analoge Art und Weise können die 0-0-Übergänge zwischen dem Grundzustand 0 und den T_1 -Subniveaus von Lage B identifiziert werden. Für die Aufnahme der Emissionsspektren konnte die Probe selektiv in einen Vibrationssatelliten des Übergangs $0 \rightarrow \text{III(B)}$ ($\text{III(B)} + 103\text{ cm}^{-1}$, Anregungsspektrum nicht gezeigt) angeregt werden, wodurch die dem Übergang $\text{III(B)} \leftrightarrow 0$) entsprechende Linie sowohl in Anregung bei 4.2 K , als auch in Emission bei Temperaturen ab 7.5 K beobachtet werden kann. Ursprung I(B) liegt bei 22080 cm^{-1} , Ursprung II(B) bei 22086 cm^{-1} und Ursprung III(B) bei 22119 cm^{-1} . Interessanterweise weisen die beiden Lagen deutlich unterschiedliche Nullfeldaufspaltungsparameter auf, sie belaufen sich auf $\Delta E_{\text{II-I}}(\text{A}) = 9\text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{\text{II-I}}(\text{B}) = 6\text{ cm}^{-1}$.

und $\Delta E_{II-I}(A) = 76 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{III-I}(B) = 39 \text{ cm}^{-1}$. Ursachen dieser Unterschiede werden in Kapitel 5.3.4 diskutiert.

Sowohl in Emission als auch in Anregung kann für beide Lagen eine an die jeweiligen elektronischen Ursprünge ankoppelnde Phononenseitenbande beobachtet werden, deren Maximum bei einer Überschussenergie von 13 cm^{-1} liegt. Die Intensität der Phononenseitenbanden relativ zu den elektronischen Ursprüngen nimmt bei Temperaturerhöhung zu, für Lage B ist die Phononenintensität jedoch jeweils deutlich höher als für Lage A. Dies kann auf eine ausgeprägtere Wechselwirkung der Chromophore in Lage B mit der Wirtsmatrix zurückgeführt werden, die Elektron-Phonon-Kopplung scheint in diesem Fall stärker zu sein als für die $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ -Moleküle in Lage A der CH_2Cl_2 -Matrix.

Abbildung 5-5 zeigt eine Boltzmann-Auftragung des logarithmierten Intensitätsverhältnisses der 0-0-Übergänge $I(A) \rightarrow 0$ und $II(A) \rightarrow 0$. Es wird ein linearer Zusammenhang beobachtet, der durch Gleichung (5.1) beschrieben werden kann:²⁰¹

$$\ln\left(\frac{\text{Int}_{II(A)}}{\text{Int}_{I(A)}}\right) = \ln\left(\frac{k_{r,II(A)}}{k_{r,I(A)}}\right) - \frac{\Delta E_{II-I}(A)}{k_B T} \quad (5.1)$$

$\text{Int}_{II(A)}$ und $\text{Int}_{I(A)}$ sind die aus den in Abbildung 5-4 gezeigten Spektren bestimmten Intensitäten, $k_{r,II(A)}$ und $k_{r,I(A)}$ die jeweiligen radiativen Desaktivierungsraten der rein elektronischen Übergänge.

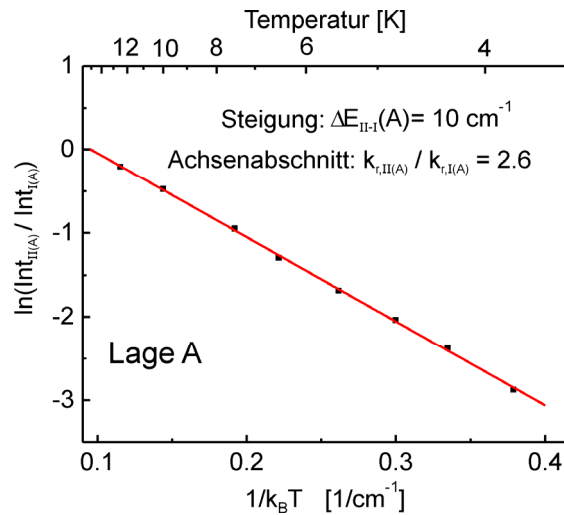


Abbildung 5-5: Boltzmann-Auftragung des logarithmierten Verhältnisses der Emissionsintensitäten der 0-0-Übergänge $II(A) \rightarrow 0$ und $I(A) \rightarrow 0$ gegen $1/k_B T$. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (5.1) an die Messdaten. Aus Steigung und Achsenabschnitt der Fitgerade resultieren die angegebenen Werte für die Energieaufspaltung ΔE_{II-I} und das Verhältnis der radiativen Raten $k_{r,II(A)} / k_{r,I(A)}$.

Aus der sehr guten Übereinstimmung von Messdaten und Fitgerade kann geschlossen werden, dass sich die beteiligten T_1 -Unterzustände $I(A)$ und $II(A)$ im betrachteten Temperaturbereich im thermischen Gleichgewicht befinden. Die aus der Steigung der

Fitgerade erhaltene Aufspaltung von $\Delta E_{\text{II-I}}(A) = 10 \text{ cm}^{-1}$ stimmt ebenfalls im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem aus hochaufgelösten Spektren erhaltenen Wert von 9 cm^{-1} (siehe Abbildung 5-4) überein. Dies ist konsistent mit der Interpretation, dass die beobachteten Emissionsbanden von im thermischen Gleichgewicht stehenden Subniveaus *eines* Triplett-Zustandes stammen. Aus der Anpassung von Gleichung (5.1) kann ferner ein Achsenabschnitt der Ordinate von 2.6 bestimmt werden. Die radiative Rate $k_{r,\text{II}(A)}$ des 0-0-Überganges $\text{II}(A) \rightarrow 0$ ist folglich um den Faktor 2.6 größer als die entsprechende Rate $k_{r,\text{I}(A)}$.

5.3.2 Abklingverhalten

Abbildung 5-6 zeigt die Emissionsabklingkurven der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.7 \text{ K}$. Die Detektion der Emission erfolgte beim elektronischen 0-0-Übergang $\text{I}(A) \rightarrow 0$ bzw. $\text{I}(B) \rightarrow 0$ nach selektiver Anregung des elektronischen Überganges $0 \rightarrow \text{III}(A)$ bzw. des Vibrationssatelliten $0 \rightarrow \text{III}(B) + 103 \text{ cm}^{-1}$. Beide Kurven sind monoexponentiell, sie weisen aber trotz identischer Temperatur deutlich unterschiedliche Zeitkonstanten von $\tau(A) = 47 \mu\text{s}$ und $\tau(B) = 83 \mu\text{s}$ auf. Da für beide Lagen die Emission der höher liegenden T_1 -Unterzustände bei $T = 1.7 \text{ K}$ ausgefroren ist (siehe Abbildung 5-4), entsprechen die gemessenen Zeitkonstanten den individuellen Abklingdauern der jeweils niedrigsten Unterzustände $\text{I}(A)$ und $\text{I}(B)$.

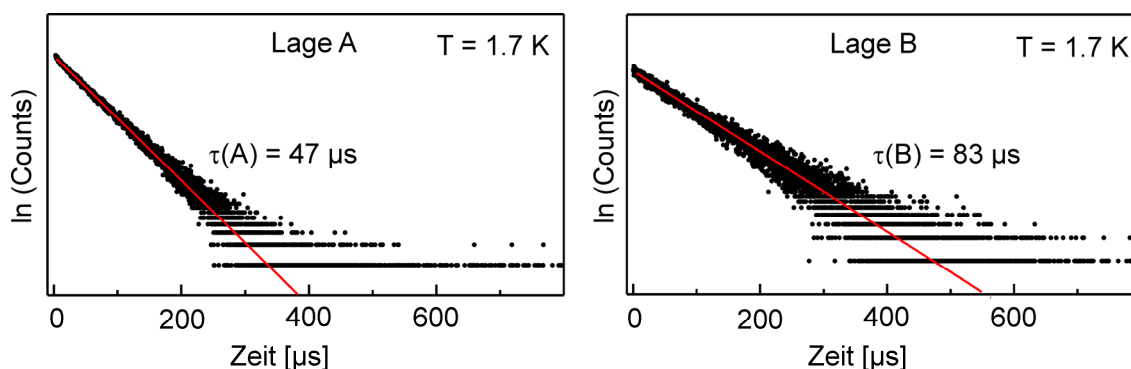


Abbildung 5-6: Emissionsabklingkurven der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.7 \text{ K}$ nach selektiver Anregung bei 21814 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}(A)$) bzw. 22222 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}(B) + 103 \text{ cm}^{-1}$) und Detektion der Emission bei 21738 cm^{-1} ($\text{I}(A) \rightarrow 0$) bzw. 22080 cm^{-1} ($\text{I}(B) \rightarrow 0$).

Wie in Kapitel 3.3 erläutert, können die Abklingdauern der höher liegenden T_1 -Subniveaus II und III nicht direkt gemessen werden, sie sind allerdings durch eine Anpassung von Gleichung (3.8) an den über einen größeren Temperaturbereich ermittelten Verlauf der thermalisierten Emissionsabklingdauer zugänglich. Abbildung 5-7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Emissionsabklingdauern der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 in einem Bereich von $1.7 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ (Lage A) bzw. $1.7 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$ (Lage B). Die Abklingkurven beider Lagen sind in dem betrachteten

Temperaturbereich monoexponentiell, der quantitative Verlauf der Temperaturabhängigkeit von τ_{therm} ist allerdings deutlich unterschiedlich. Bei beiden Lagen liegt bei tiefen Temperaturen ein Plateau vor. Für Lage A endet es etwa bei 4 K, für Lage B bei etwa 2.5 K. Diese Temperaturen stimmen gut mit der beginnenden thermischen Besetzung der Unterzustände II(A) bzw. II(B) überein (siehe Kapitel 5.3.1).

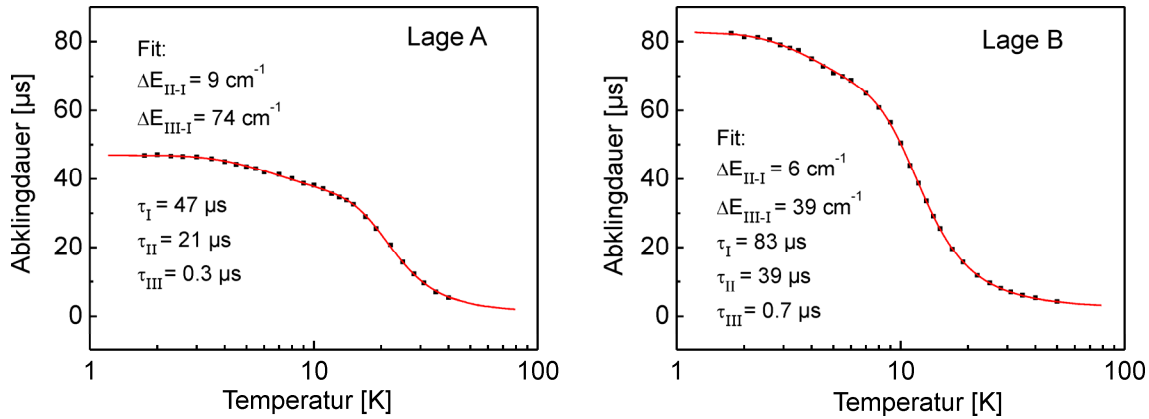


Abbildung 5-7: Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 . Die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten mit den angegebenen Fitparametern. Anregungs- und Detektionspositionen wie unter Abbildung 5-6 angegeben.

Eine Anpassung von Gleichung (3.8) ermöglicht für beide Lagen eine Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} sowie der individuellen Abklingdauern τ_I , τ_{II} und τ_{III} . Die Verläufe der jeweiligen Fitfunktionen und die Fitparameter sind in Abbildung 5-7 gezeigt. Für beide Lagen stimmen die erhaltenen Nullfeldaufspaltungsparameter sehr gut mit den aus hochaufgelösten Spektren bestimmten Werten (siehe Abbildung 5-4) überein. Die Abklingdauern der T_1 -Subniveaus von Lage A sind jeweils deutlich kürzer als die entsprechenden für Lage B bestimmten Zeitkonstanten. Für eine Diskussion dieser Unterschiede wird auf Kapitel 5.3.4 verwiesen.

Eine Umrechnung der Zeitkonstanten in Ratenkonstanten ermöglicht die Bestimmung des Verhältnisses der Gesamtdesaktivierungsraten $k_{II(A)} / k_{I(A)} = 2.25$. Die relativ gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem in Kapitel 5.3.1 bestimmten Verhältnis der radiativen Raten der rein elektronischen Übergänge $k_{r,II(A)} / k_{r,I(A)} = 2.6$ deutet darauf hin, dass beide Subniveaus im betrachteten Temperaturbereich durch identische radiative Desaktivierungsprozesse depopuliert werden.ⁿ Für das Verhältnis $k_{III(A)} / k_{II(A)}$ ergibt sich ein Wert von 70, was in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Anregungsspektrum bestimmten Verhältnis der Oszillatorstärken $f(0 \rightarrow III(A)) / f(0 \rightarrow II(A)) = 60$ steht. Die

ⁿ Diese Annahme gilt nur, falls die entsprechenden nichtradiativen Raten ein mit den radiativen Raten identisches Verhältnis aufweisen oder vernachlässigbar sind.

Desaktivierungsmechanismen der Subniveaus II(A) und III(A) sollten folglich ebenfalls vergleichbar sein.

5.3.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

In Kapitel 3.5 wurde erläutert, dass Emissionsspektren phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe aus rein elektronischen Übergängen aus den T_1 -Subniveaus in den Singulett-Grundzustand sowie aus Vibrationssatelliten von an diese Übergänge ankoppelnden Grundzustandsschwingungsmoden bestehen. Abbildung 5-8 zeigt das hochaufgelöste Emissionsspektrum von Lage A von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.5 \text{ K}$ nach selektiver Anregung der 0-0-Absorption $0 \rightarrow \text{III(A)}$.

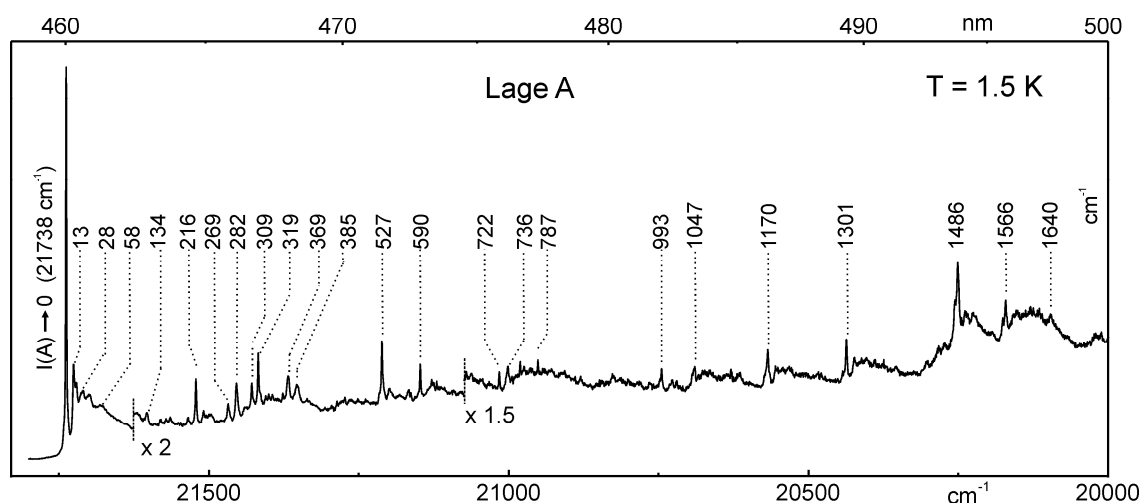


Abbildung 5-8: Lagenselektives Emissionsspektrum von Lage A von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.5 \text{ K}$ nach Anregung der Probe bei 21814 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III(A)}$). In den gekennzeichneten Bereichen wurde das Spektrum um die angegebenen Faktoren vergrößert. Die Zahlen über dem Spektrum stehen für die Schwingungsenergien der zugehörigen Vibrationsmoden.

Wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt wurde, emittiert bei dieser Temperatur nur der niedrigste T_1 -Unterzustand I(A). Neben dem entsprechenden elektronischen 0-0-Übergang $\text{I(A)} \rightarrow 0$ und einer großen Zahl scharfer Vibrationssatelliten kann auch ein deutlicher spektraler Untergrund beobachtet werden. Letzterer kann höchstwahrscheinlich hauptsächlich auf Elektron-Phonon-Kopplungs-Effekte zurückgeführt werden, allerdings können trotz selektiver Anregung auch Beiträge stark inhomogen in der Matrix verteilter Chromophore nicht ausgeschlossen werden. Die Vibrationssatelliten der auftretenden Grundzustandsmoden sind mit ihren jeweiligen Schwingungsenergien gekennzeichnet, die dem energetischen Abstand zum 0-0-Übergang $\text{I(A)} \rightarrow 0$ bei 21738 cm^{-1} entsprechen. Aufgrund der geringen Intensitäten vieler Vibrationssatelliten wurden die entsprechenden Bereiche um den jeweils angegebenen Faktor vergrößert. Die zahlreichen und relativ

intensiven Vibrationssatelliten im Metall-Ligand-Bereich bis etwa 600 cm^{-1} sind charakteristisch für eine hohe Beteiligung des Zentralmetallions an den Grenzorbitalen und somit für einen signifikanten MLCT-Charakter von Zustand I(A).^{167,354,355}

Da der elektronische Ursprung I(A) mit Abstand die intensivste Linie darstellt, ist der entsprechende Übergang durch Spin-Bahn-Kopplung ausreichend erlaubt, was auf eine Klassifizierung der ankoppelnden Vibrationsmoden als Franck-Condon-induziert hindeutet (siehe Kapitel 3.5). Diese Zuordnung wird durch an späterer Stelle (siehe Kapitel 5.6 und 6.2.4) vorgestellte Vergleiche mit den Vibrationssatellitenstrukturen anderer Komplexe mit dem (4,6-dFppy)-Liganden unterstrichen. Ein endgültiger Beweis der angenommenen Franck-Condon-Aktivität durch den Nachweis von Progressionen kann nicht gegeben werden, da bereits die Fundamentalschwingungen relativ geringe Intensitäten aufweisen und die zweiten Progressionsglieder unter der Annahme kleiner Huang-Rhys-Parameter vom spektralen Untergrund überdeckt werden. Das Auftreten zahlreicher Vibrationsmoden im Metall-Ligand-Bereich und die Zuordnung der Intra-Ligand-Vibrationssatelliten zu Schwingungsmoden des (4,6-dFppy)-Liganden (siehe Kapitel 5.6) unterstreichen, dass hauptsächlich das Zentralmetallion und die (4,6-dFppy)-Liganden für den Phosphoreszenzübergang $I(A) \rightarrow 0$ verantwortlich sind, während (pic) vermutlich einen klassischen Hilfsliganden darstellt. Dies steht im Einklang mit anderen spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$.³²⁵

Während die Vibrationssatellitenstrukturen in den selektiv angeregten Emissionsspektren der Lagen A und B von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.5\text{ K}$ im Intra-Ligand-Bereich nahezu identisch sind (nicht gezeigt), treten im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen deutliche Unterschiede auf. Dies ist in der in Abbildung 5-9 gezeigten Gegenüberstellung der Spektren veranschaulicht.

So sind mehrere Moden in der Emission von Lage A verglichen mit Lage B blauverschoben (z.B. A/B: $134/129\text{ cm}^{-1}$, $202/194\text{ cm}^{-1}$, $216/209\text{ cm}^{-1}$, $527/518\text{ cm}^{-1}$), was auf höhere Kraftkonstanten der entsprechenden Potentialkurven in I(A) verglichen mit I(B) hindeutet. Andere Vibrationsmoden weisen identische Energien, aber ein stark unterschiedliches Intensitätsverhältnis auf (z.B. $269, 282\text{ cm}^{-1}$). Die Potentialkurven dieser Moden sind folglich vermutlich unterschiedlich stark entlang der entsprechenden Normal-Koordinate verschoben, wodurch verschieden große Huang-Rhys-Parameter resultieren (siehe Kapitel 3.5). Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann das beobachtete Verhalten höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen MLCT-Anteile der emittierenden Zustände der Lagen A und B zurückgeführt werden.

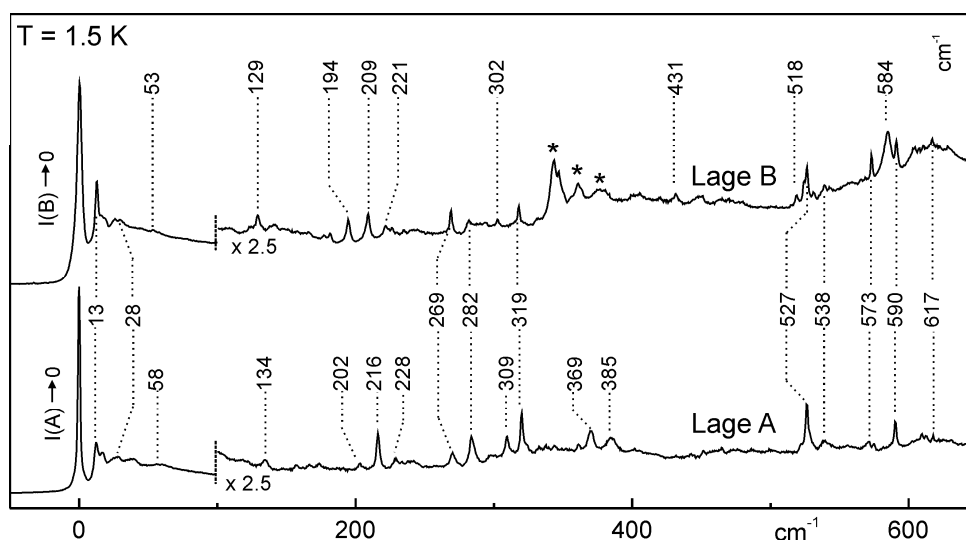


Abbildung 5-9: Vergleich der lagenselektiven Emissionsspektren der Lagen A und B von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.5 \text{ K}$ im Bereich der Metall-Ligand-Schwingungen. Für eine Vergleichbarkeit der Vibrationssatellitenstrukturen wurden die Spektren um 342 cm^{-1} gegeneinander verschoben. Im Spektrum der höherenenergetischen Lage B auftretende Banden der niederenergetischeren Lage A sind durch Sterne (*) gekennzeichnet.

5.3.4 Diskussion

In den in Abbildung 5-10 gezeigten Energieniveaudiagrammen sind die in den vorangehenden Kapiteln bestimmten Eigenschaften der emittierenden Triplett-Zustände der Lagen A und B von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 zusammengefasst.

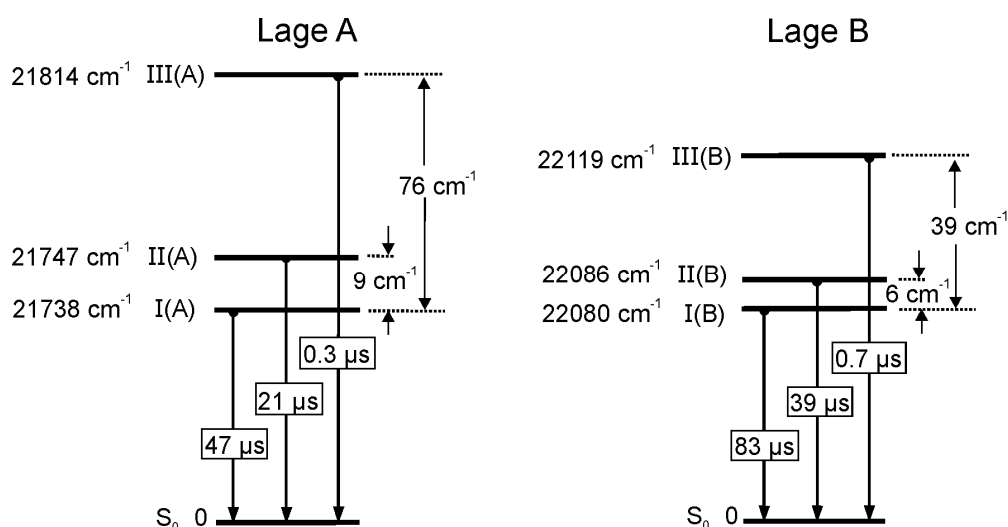


Abbildung 5-10: Energieniveaudiagramme der T_1 -Zustände der Lagen A und B von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 .

Gesamtnullfeldaufspaltungen $\Delta E_{III-I} = \Delta E(ZFS)$ von 76 (Lage A) bzw. 39 cm⁻¹ (Lage B) sind laut der in Kapitel 3.2 eingeführten empirischen Ordnungsskala charakteristisch für einen emittierenden Zustand mit signifikantem MLCT-Charakter. Der deutliche höhere $\Delta E(ZFS)$ -Wert für Lage A deutet auf eine höhere MLCT-Beimischung der T₁-Unterstufen von Lage A hin, was auf effizientere Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen als im Falle der T₁-Subniveaus von Lage B zurückgeführt wird. Dies spiegelt sich auch in den kürzeren Abklingdauern (d.h. höheren Gesamtdeaktivierungs-raten)^o der Subniveaus von Lage A wider und wirkt sich neben den elektronischen 0-0-Übergängen auch auf die an die jeweiligen Ursprünge I ankoppelnden Metall-Ligand-Grundzustandsmoden aus. So sind die Kraftkonstanten mancher Moden in der Emission des T₁-Subniveaus I(A) höher als in der Emission von I(B), andere nichtverschobene Moden weisen deutlich unterschiedliche Huang-Rhys-Parameter auf (siehe Kapitel 5.3.3). Eine mögliche Erklärung der beobachteten abweichenden photophysikalischen Eigenschaften von Emittiermolekülen in verschiedenen Einbaulagen beruht auf der hohen Empfindlichkeit von MLCT-Zuständen gegenüber Matrix- und Lösungsmiteleinflüssen, während LC-Zustände weit weniger beeinflusst werden.^{219,337,356,357} Beispielsweise zeigen MLCT-Zustände im Allgemeinen sowohl in Absorption als auch in Emission deutlich ausgeprägtere solvatochrome Verschiebungen als LC-Zustände.³³⁷ Die stark veränderten photophysikalischen Eigenschaften mancher Ir(III)-Komplexe beim Übergang von einem polaren Lösungsmittel zu einer unpolaren Polymermatrix wurden sogar durch eine Änderung der energetischen Reihenfolge der jeweils niedrigsten ³MLCT- und ³LC-Zustände interpretiert.^{219,357,358}

In der vorliegenden Situation kann angenommen werden, dass bereits geringe Modifizierungen der lokalen Umgebung (wie im Falle unterschiedlicher Einbaulagen) die energetischen Positionen und Aufspaltungen der Ir(III)-d-Orbitale verändern, während die π - und π^* -Orbitale der chromophoren Liganden weitaus weniger stark beeinflusst werden. Die entsprechenden MLCT-Zustände für Chromophore in den beiden Einbaulagen erfahren folglich deutlich verschiedene matrixinduzierte energetische Verschiebungen. Hieraus resultieren Modifizierungen der Energienenner in den Gleichungen (4.28) und (4.29), was sich auf die energetischen Stabilisierungen und radiativen Raten der T₁-Subniveaus der beiden Einbaulagen auswirkt. Für Lage A können (unter der Annahme identischer SOC-Matrixelemente) in erster Näherung kleinere Energienenner zwischen für SOC relevanten MLCT-Zuständen angenommen werden als für Lage B. Dies führt zu effizienterer Spin-Bahn-Kopplung und resultiert in höheren Nullfeldaufspaltungsparametern sowie höheren radiativen Raten der T₁-Subniveaus.

Eine analoge Argumentation kann auch bei einer Beschreibung des T₁ als MLCT-Zustand mit LC-Beimischungen (oder *vice versa*) durch Konfigurationswechselwirkung heran-

^o Wie in Kapitel 5.3.2 gezeigt wurde, werden die individuellen Gesamtdeaktivierungsraten durch radiative Prozesse dominiert.

gezogen werden (siehe Kapitel 4.4). Die beschriebenen unterschiedlichen matrix-induzierten Verschiebungen des tiefsten $^3\text{MLCT}$ der Lagen A und B relativ zum jeweils tiefsten ^3LC -Zustand führen zu einem höheren MLCT-Charakter von Lage A, während Lage B höhere LC-Beimischungen aufweist.

Interessanterweise wurden für $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexe mit emittierenden T_1 -Zuständen von weitgehend ligandenzentriertem Charakter in verschiedenen n -Alkan-Shpol'skii-Matrizen nur sehr geringe Auswirkungen des polykristallinen Matrixkäfigs auf die photo-physikalischen Eigenschaften des emittierenden Triplets beobachtet.^{167,359} Entsprechendes wird auch für die in dieser Arbeit untersuchten $\text{Pt}(\text{II})$ -Komplexe gefunden (siehe Kapitel 6 und 7). Wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt wird, gilt eine weitgehende Invarianz bezüglich der Umgebung allerdings nicht nur im Fall inerter Shpol'skii-Matrizen, sondern auch für deutlich polarere Tieftemperatur-Wirtssysteme.

5.4 Hochauflösende Spektroskopie von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2

Wie in Abbildung 5-11 gezeigt ist, kann für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in einer CH_2Cl_2 -Matrix nach unselektiver Anregung bei $T = 4.2\text{ K}$ ein ähnliches Verhalten wie im Falle von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ beobachtet werden (vgl. Abbildung 5-3). Neben einer breiten Emission, die durch stark inhomogen verteilte Gastmoleküle verursacht wird, treten mehrere intensive Linien mit Halbwertsbreiten von wenigen cm^{-1} auf. Diese Linien entsprechen wiederum den elektronischen 0-0-Übergängen aus dem jeweils tiefsten T_1 -Subniveau verschiedener Einbaulagen in den Grundzustand S_0 . Analog zu $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ wird die niederenergetischere der beiden intensivsten Lagen ($I \rightarrow 0$: 21025 cm^{-1}) als Lage A bezeichnet, die höherenergetischere ($I \rightarrow 0$: 21570 cm^{-1}) als Lage B.

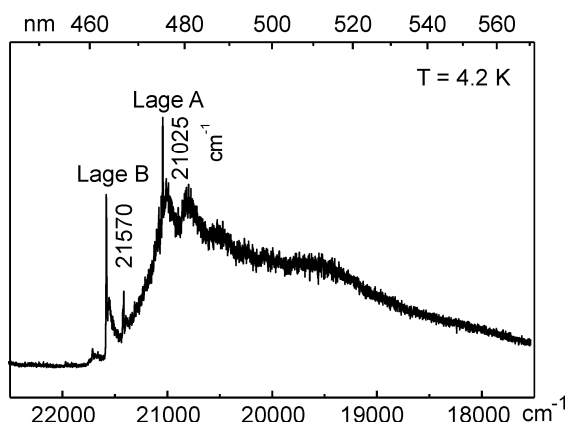


Abbildung 5-11: Emissionsspektrum von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ bei $T = 4.2\text{ K}$ in CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 375\text{ nm}$, $c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Neben einer stark inhomogen verbreiterten Emission treten zwei intensive diskrete Einbaulagen auf, die entsprechenden 0-0-Übergänge $I \rightarrow 0$ sind als „Lage A“ und „Lage B“ gekennzeichnet.

5.4.1 Elektronische Ursprünge

Abbildung 5-12 zeigt Emissionsspektren der Lage A von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der elektronischen Ursprünge nach selektiver Anregung sowie ein Anregungsspektrum nach selektiver Detektion bei $T = 4.2$ K. In analoger Weise wie in Kapitel 5.3.1 für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ beschrieben können die elektronischen 0-0-Übergänge zwischen den T_1 -Subniveaus und dem Grundzustand S_0 identifiziert werden, Übergang I(A) $\leftrightarrow 0$ liegt bei 21025 cm^{-1} , Übergang II(A) $\leftrightarrow 0$ bei 21041 cm^{-1} und Übergang III(A) $\leftrightarrow 0$ bei 21134 cm^{-1} . Es resultieren somit Nullfeldaufspaltungsparameter von $\Delta E_{II-I}(A) = 16\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III-I}(A) = 109\text{ cm}^{-1}$. Aus dem in Anregung beobachteten Intensitätsverhältnis der Linien $0 \rightarrow \text{III(A)}$ und $0 \rightarrow \text{II(A)}$ kann geschlossen werden, dass der elektronische Übergang aus dem S_0 in Unterzustand III(A) etwa 21-fach erlaubter ist als der entsprechende Übergang in Unterzustand II(A).

Für Lage B (Übergang I(B) $\leftrightarrow 0$ bei 21570 cm^{-1}) können die Nullfeldaufspaltungsparameter auf analoge Weise bestimmt werden (nicht gezeigt), es wurden Werte von $\Delta E_{II-I}(B) = 13\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III-I}(B) = 92\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Wie im Falle von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in CH_2Cl_2 weisen Chromophore in verschiedenen Einbaulagen derselben Tieftemperaturmatrix somit unterschiedliche $\Delta E(\text{ZFS})$ -Parameter des emittierenden T_1 -Zustandes auf.

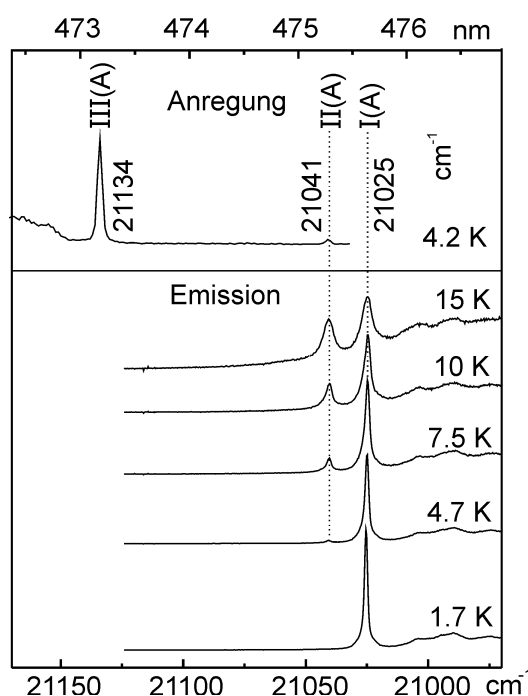


Abbildung 5-12: Lagenselektive Anregungs- und Emissionsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge der Lage A von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen. Für die Emissionsspektren wurde die Probe bei 21134 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III(A)}$) angeregt, die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte bei 21025 cm^{-1} ($\text{I(A)} \rightarrow 0$).

5.4.2 Abklingverhalten

Die Emissionsabklingkurven von Lage A nach selektiver Anregung sind monoexponentiell, die Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer ist in Abbildung 5-13a gezeigt. Für einen Fit von Gleichung (3.8) an die experimentellen Daten wurden die oben bestimmten Nullfeldaufspaltungsparameter nicht variiert, die individuellen Abklingdauern waren somit die einzigen Fitparameter. Der Verlauf der angepassten Funktion wird durch die durchgezogene Linie beschrieben, es resultieren die individuellen Abklingdauern $\tau_I(A) = 44 \mu\text{s}$, $\tau_{II}(A) = 9 \mu\text{s}$ und $\tau_{III}(A) = 0.4 \mu\text{s}$. Die Nullfeldaufspaltungsparameter und Abklingdauern der T_1 -Subniveaus von Lage A sind in dem in Abbildung 5-13b gezeigten Energieniveaudiagramm zusammengefasst. Die unterschiedlichen T_1 -Eigenschaften von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ und $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{pic})$ in diskreten Einbaulagen einer CH_2Cl_2 -Matrix werden in Kapitel 5.6 gegenübergestellt und diskutiert.

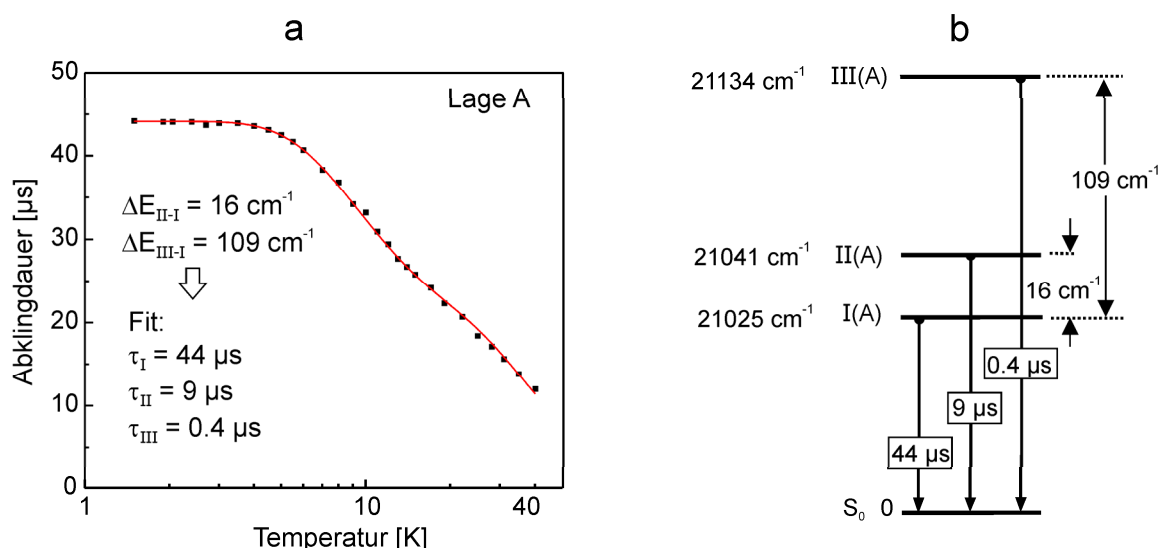


Abbildung 5-13: (a) Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer von Lage A von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 . Die Anregung der Probe erfolgte jeweils bei 21134 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III(A)}$), die Emission wurde bei 21025 cm^{-1} ($\text{I(A)} \rightarrow 0$) detektiert. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten, die aus hochauflösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden bei der Anpassung nicht variiert. (b) Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes von Lage A von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 .

5.4.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 5-14 zeigt Emissionsspektren der Lage A von $\text{Ir(4,6-dFppy)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 bei Temperaturen von 1.7 K und 10 K nach selektiver Anregung der 0-0-Absorption $0 \rightarrow \text{III(A)}$ sowie zum Vergleich das Emissionsspektrum bei 77 K. Das 1.7 K-Spektrum wird von der Emission des elektronischen 0-0-Überganges $\text{I(A)} \rightarrow 0$ dominiert. Es tritt

außerdem eine deutlich detektierbare breite Untergrundemission auf, die vermutlich hauptsächlich durch Phononenseitenbanden verursacht wird. Allerdings können auch Beiträge von inhomogen in der Matrix verteilten Chromophoren nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren kann eine Vielzahl scharfer Vibrationssatelliten von jeweils relativ geringer Intensität detektiert werden. In Analogie zur Diskussion in Kapitel 5.3.3 werden die Vibrationsmoden als vermutlich Franck-Condon-aktiv klassifiziert, da die hohe Intensität der 0-0-Linie $I(A) \rightarrow 0$ auf eine ausreichend hohe Erlaubtheit des entsprechenden elektronischen Überganges schließen lässt. Aufgrund der geringen Intensität der Fundamentalschwingungen können die vermuteten zweiten Glieder der FC-Progressionen allerdings nicht identifiziert werden, weshalb ein endgültiger Beweis von Franck-Condon-Aktivität auch an dieser Stelle nicht erbracht werden kann.

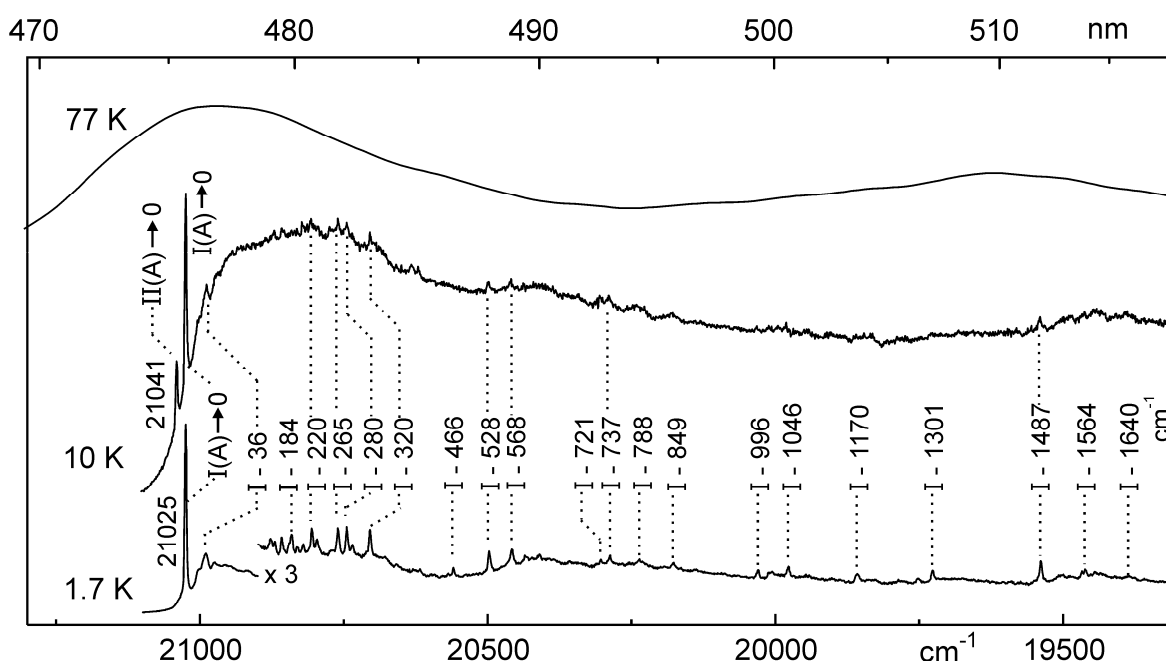


Abbildung 5-14: Lagenselektive Emissionsspektren von Lage A von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 bei $T = 1.7 \text{ K}$ und 10 K nach Anregung der Probe bei 21134 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{III}(A)$). Im gekennzeichneten Bereich bei $T = 1.7 \text{ K}$ wurde das Spektrum um den angegebenen Faktor vergrößert. Zum Vergleich ist das Spektrum bei $T = 77 \text{ K}$ ebenfalls gezeigt ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$).

Temperaturerhöhung auf $T = 10 \text{ K}$ führt zur thermischen Besetzung des T_1 -Unterzustandes $\text{II}(A)$. Der entsprechende 0-0-Übergang $\text{II}(A) \rightarrow 0$ weist allerdings auch bei 10 K eine deutlich geringere Intensität auf als der 0-0-Übergang $I(A) \rightarrow 0$, die Emission wird folglich nach wie vor von radiativen Prozessen aus dem tiefsten T_1 -Subniveau dominiert. Verglichen mit der Situation bei 1.7 K ist das Emissionsspektrum bei 10 K allerdings deutlich breiter und unstrukturierter, scharfe Vibrationssatelliten können kaum noch beobachtet werden.

Dieses Verhalten ist höchstwahrscheinlich auf eine ausgeprägte Wechselwirkung des elektronischen Überganges $I(A) \rightarrow 0$ und der ankoppelnden vibronischen Übergänge (d.h.

aller Null-Phononen-Übergänge) mit niederfrequenten Schwingungsmoden des Matrixkäfigs zurückzuführen (siehe auch Kapitel 3.5). Im vorliegenden Fall kann bereits zwischen 1.7 K und 10 K eine starke Umverteilung der Emissionsintensität aus den Null-Phononen-Linien in die Phononenseitenbanden beobachtet werden („Repump“). Bei 77 K wird die Emission schließlich einzig durch sich überlagernde Phononenseitenbanden bestimmt. Mit Verweis auf die Fachliteratur^{75,210,212,360,361} kann die beobachtete stark temperaturabhängige Verbreiterung des Emissionsspektrums der Lage A von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂ als eine Konsequenz relativ starker Elektron-Phonon-Kopplung interpretiert werden, die bei Temperaturerhöhung zu einem deutlich abnehmenden Debye-Waller-Faktor nach Gleichung (3.14) führt. Ein qualitativer Vergleich mit dem Verhalten des Komplexes Pt(4,6-dFppy)(acac) in verschiedenen Matrizen wird in Kapitel 6.2.4 durchgeführt.

5.5 Photophysik in THF und PMMA

In den vorangegangenen Kapiteln konnte durch hochauflösende Tieftemperaturspektroskopie der Komplexe Ir(4,6-dFppy)₂(pic) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) gezeigt werden, dass Chromophore in verschiedenen diskreten Einbaulagen einer CH₂Cl₂-Matrix sowohl unterschiedliche T₁-Nullfeldaufspaltungsparameter als auch unterschiedliche individuelle Abklingdauern der T₁-Subniveaus aufweisen. Diese Beobachtungen wurden auf die starke Empfindlichkeit der beteiligten MLCT-Zustände gegenüber Einflüssen der unmittelbaren Matrixumgebung zurückgeführt (siehe Kapitel 5.3.4), weshalb angenommen werden kann, dass vergleichbare Effekte nicht nur im Falle diskreter Einbaulagen, sondern auch bei stark inhomogen in Matrizen verteilten Chromophoren auftreten. Für andere Ir(III)-Komplexe konnten entsprechende Einflüsse in Polymermatrizen durch Lumineszenzlinienverschmälerungsexperimente und persistentes spektrales Lochbrennen³⁶² sowie durch Einzelmolekülspektroskopie³⁶³ nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ir(4,6-dFppy)₂(pic) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) bei kryogenen Temperaturen in polykristallinem THF und in einer amorphen PMMA-Matrix untersucht. Die Emissionsspektren bei T = 4.2 K sind in Abbildung 5-15 gezeigt.

Sowohl für Ir(4,6-dFppy)₂(pic) als auch für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) können in beiden Matrizen stark verbreiterte Emissionsspektren beobachtet werden. In THF sind die Chromophore folglich nahezu ebenso stark inhomogen verteilt wie in PMMA. Die Emissionsmaxima von Ir(4,6-dFppy)₂(pic) liegen bei 21850 cm⁻¹ (THF) bzw. 21700 cm⁻¹ (PMMA), die von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) bei 21150 cm⁻¹ (THF) bzw. 21050 cm⁻¹ (PMMA). Die Ursache der Blauverschiebung der Ir(4,6-dFppy)₂(pic)-Emission verglichen mit der von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) wird in Kapitel 5.6 diskutiert.

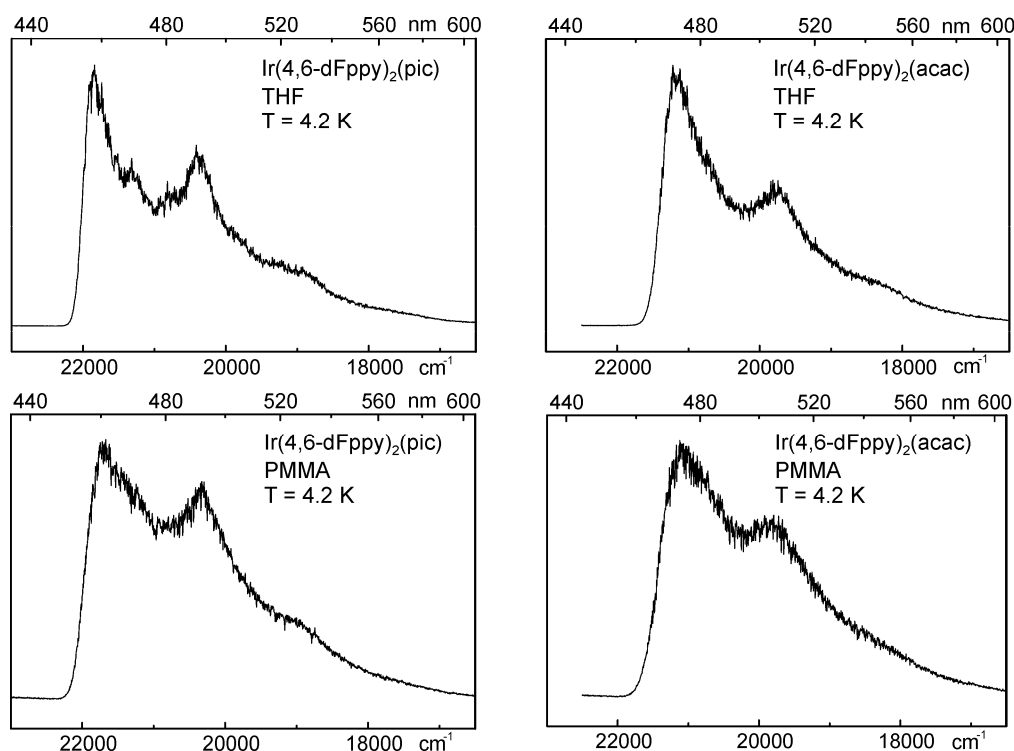


Abbildung 5-15: Emissionsspektren von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in THF ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) und in einem PMMA-Film ($c \approx 1$ Gew-%) bei $T = 4.2$ K nach Anregung bei 375 nm.

Aufgrund der Abwesenheit diskreter Einbaulagen in THF und PMMA können die Nullfeldaufspaltungsparameter der Chromophore nicht direkt bestimmt werden, sondern nur mittels temperaturabhängiger Messungen der thermalisierten Emissionsabklingdauer und einer Anpassung von Gleichung (3.8) an die experimentellen Daten. Abbildung 5-16 zeigt die Emissionsabklingkurven von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in THF bei Temperaturen von 2.5 K, 15 K und 100 K. Die Kurven bei 2.5 und 15 K sind deutlich nicht-monoexponentiell, während bei 100 K monoexponentielles Abklingen vorliegt. Ähnliches Verhalten wird auch für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in THF gefunden, wie auch für beide Komplexe in PMMA. Das beobachtete Abklingverhalten hängt in dem untersuchten Konzentrationsbereich zwischen etwa 10^{-4} und 10^{-6} mol/L (THF) bzw. zwischen etwa 1 und 0.01 Gewichts-% (PMMA) nicht von der Konzentration der Chromophore ab, weshalb Energietransferprozesse zwischen benachbarten Emitttermolekülen als Ursache des nicht-monoexponentiellen Abklingens ausgeschlossen werden können.

Während die lagenselektive Spektroskopie von Molekülen in diskreten Einbaulagen die Bestimmung der individuellen photophysikalischen Eigenschaften des entsprechenden Emittersensembles ermöglicht, erhält man aus der Detektion der Abklingdauer eines stark inhomogen verbreiterten Spektrums Beiträge vieler verschiedener Ensembles, die als „unendlich“ viele Einbaulagen betrachtet werden können. Falls diese Ensembles unterschiedlich von der Umgebung beeinflusst werden und verschiedene Abklingdauern aufweisen, resultiert aus der überlagerten Detektion dieser verschiedenen Zeitkonstanten ein nicht-monoexponentielles Abklingen.

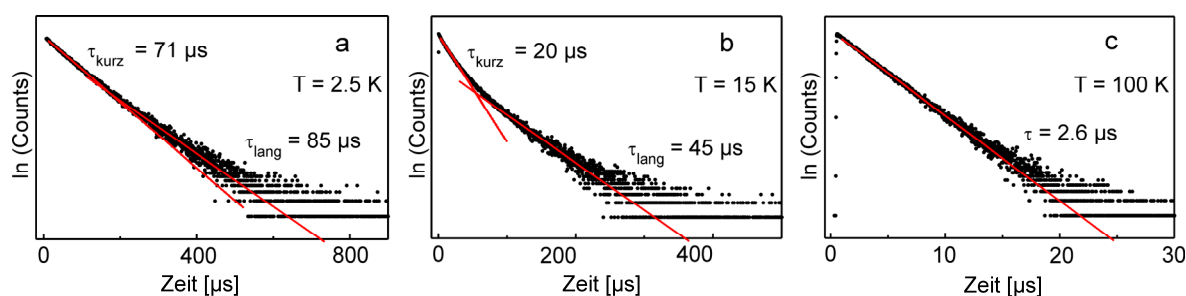


Abbildung 5-16: Emissionsabklingkurven von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in THF bei Temperaturen von (a) 2.5 K, (b) 15 K und (c) 100 K. Die Probe wurde bei 355 nm angeregt, die Emission bei 21850 cm^{-1} detektiert. Die Abklingkurven bei 2.5 K und 15 K sind nicht-monoexponentiell. Als Näherungen wurden jeweils kurze und lange Abklingkomponenten approximiert (siehe Beschreibung im Text).

Im Folgenden soll eine Interpretationsmöglichkeit der in Abbildung 5-16 gezeigten Abklingkurven gegeben werden. Bei niedrigen Temperaturen, wie z.B. 2.5 K, ist für alle detektierten Ensembles nur der niedrigste T_1 -Unterzustand I besetzt, dessen individuelle Abklingdauer sich allerdings für jedes Ensemble leicht unterscheidet. Folglich ist das gefundene Abklingen nicht-monoexponentiell (Abbildung 5-16a). Temperaturerhöhung führt zu thermischer Besetzung der höher liegenden T_1 -Unterzustände II und III. Diese weisen allerdings ebenfalls ensemblespezifische individuelle Abklingdauern auf, unter der Annahme variierender Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} ist das Besetzungsverhältnis dieser Zustände außerdem nicht einheitlich. Als Konsequenz resultiert ein noch stärker nicht-monoexponentielles Abklingen, wie z.B. in Abbildung 5-16b für $T = 15\text{ K}$ gezeigt. Bei weiterer Temperaturerhöhung beginnt die Emission aus dem kurzlebigen Unterzustand III zu dominieren, die unterschiedlichen Nullfeldaufspaltungen wirken sich bei ausreichender thermischer Energie kaum noch aus. Des Weiteren treten nun vermutlich in erhöhtem Maß Relaxationseffekte der unmittelbaren Matrixumgebung ein, wodurch die signifikant verschiedenen Einflüsse auf die Chromophore deutlich abnehmen. Als messbare Folge ist die Abklingkurve bei entsprechend hoher Temperatur, z.B. 100 K, nahezu monoexponentiell (Abbildung 5-16c).

Als Konsequenz dieses Modells können für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in THF und PMMA *keine* diskreten Nullfeldaufspaltungsparameter und individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus angegeben werden. Allerdings ist eine grobe Abschätzung der jeweiligen Bereiche dieser Parameter möglich, wenn durch eine entsprechende Wahl des Zeitbereiches die jeweils „kürzeste“ und „längste“ Komponente der nicht-monoexponentiellen Abklingkurven abgeschätzt wird.^p Für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in THF sind die jeweils angepassten Geraden in Abbildung 5-16 in den Abklingkurven bei

^p Es wurde keine Anpassung der Abklingkurven durch eine Kombination zweier Exponentialfunktionen durchgeführt, da als Konsequenz der gemachten Annahmen von weitaus mehr als zwei beitragenden Komponenten ausgegangen werden muss.

2.5 K und 15 K eingezeichnet. Die aus diesem Vorgehen im Bereich zwischen 1.7 K und 50 K bestimmten Werte sind zusammen mit den Zeitkonstanten aus den monoexponentiellen Abklingkurven bei Temperaturen zwischen 60 und 140 K in Abbildung 5-17 gezeigt. Eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die beiden Datensätze (durchgezogene Linien) ergibt die im Inset angegebenen grob abgeschätzten oberen und unteren Grenzwerte für die Nullfeldaufspaltungsparameter und individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in THF.

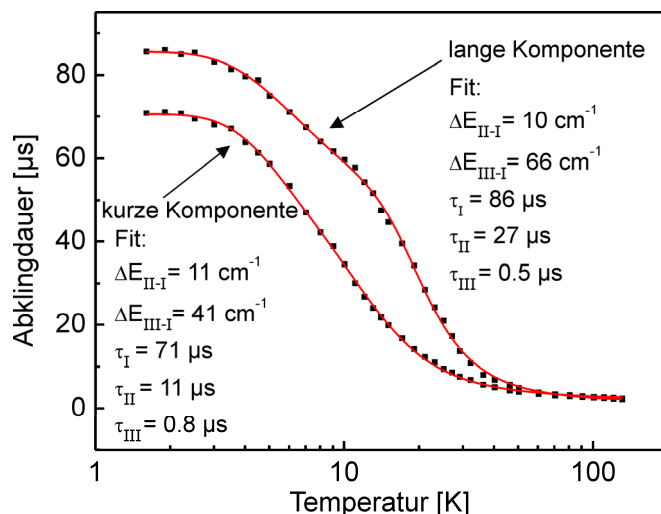


Abbildung 5-17: Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ in THF. Die Abklingdauern resultieren zwischen $T = 1.7\text{ K}$ und 50 K aus Approximierungen einer kurzen und langen Komponente in den nicht-monoexponentiellen Abklingkurven (siehe Abbildung 5-16). Die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die jeweiligen Datensätze. Die Ergebnisse erlauben Abschätzungen der Ober- und Untergrenzen der jeweiligen Parameter (siehe Text).

In Tabelle 5-2 sind die nach dem geschilderten Vorgehen bestimmten Bereiche der Nullfeldaufspaltungsparameter und individuellen T_1 -Subniveau-Abklingdauern für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in THF und PMMA zusammengefasst. Interessanterweise liegen die Werte in polykristallinem THF in der Größenordnung derer in amorphem PMMA, was zeigt, dass die nächste Umgebung der Chromophore in beiden Matrizen ähnliche Einflüsse auf die Ir(III)-d-Orbitale und somit die relevanten MLCT-Zustände haben dürfte. Des Weiteren entsprechen die Grenzwerte der Gesamtnullfeldaufspaltungen für beide Komplexe etwa den in den Kapiteln 5.3 und 5.4 bestimmten $\Delta E(\text{ZFS})$ -Werten diskreter Einbaulagen in CH_2Cl_2 . Trotz des als relativ groß anzunehmenden Fehlers beim Anpassen einer kurzen und langen Komponente in den nicht-monoexponentiellen Abklingkurven liegen die abgeschätzten Grenzwerte somit in einem physikalisch sinnvollen Bereich.

Tabelle 5-2: Abgeschätzte Grenzwerte der Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} und Abklingdauern τ_I , τ_{II} und τ_{III} der T_I -Subniveaus von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in THF und PMMA.

Substanz	$\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$		$\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$	
Matrix	THF	PMMA	THF	PMMA
$\Delta E_{II-I} [\text{cm}^{-1}]$	10-11	11-13	10-15	10-15
$\Delta E_{III-I} [\text{cm}^{-1}]$	41-66	53-68	80-125	75-120
$\tau_I [\mu\text{s}]$	71-85	72*	68*	74*
$\tau_{II} [\mu\text{s}]$	11-27	7-17	9-19	10-20
$\tau_{III} [\mu\text{s}]$	0.5-0.8	0.5-0.7	0.2-0.5	0.3-0.6

* Diskreter Wert, da das Abklingen bei tiefsten Temperaturen monoexponentiell ist.

5.6 Vergleichende Diskussion

Elektronische Eigenschaften

In den vorangehenden Kapiteln wurde gezeigt, dass $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ sowohl bei 300 K, als auch bei kryogenen Temperaturen differierende photophysikalische Eigenschaften aufweisen, obwohl sich die Komplexe nur im nicht-chromophoren Hilfsliganden unterscheiden. Bei Raumtemperatur ist die Emission von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ beispielsweise um etwa 700 cm^{-1} blauverschoben (siehe Tabelle 5-1). Unter der Annahme, dass es sich bei dem N[^]O-kordinierenden (pic) und dem O[^]O-kordinierenden (acac) um reine Hilfsliganden handelt, können die beobachteten Unterschiede durch unterschiedliche Einflüsse dieser Liganden auf die Ir(III)-d-Orbitale rationalisiert werden. Im Rahmen der Ligandenfeldtheorie wurde die allgemeine Regel abgeleitet, dass eine Übergangsmetall-Stickstoff-Bindung unter vergleichbaren Bedingungen stärker ist als eine Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindung.³⁶⁴ Dies steht im Einklang mit quantenmechanischen Berechnungen der beiden Ir(III)-Komplexe, die voraussagen, dass die Ir-N-Bindung in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ deutlich kürzer ist als die Ir-O-Bindungen in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$.³²⁴ (pic) weist folglich eine höhere gemittelte Ligandenfeldstärke auf als (acac), wodurch die besetzten t_{2g} -Orbitale^q in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ stärker stabilisiert werden als in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$. Die hauptsächlich auf den (4,6-dFppy)-Liganden lokalisierten π - und π^* -Orbitale der Komplexe liegen hingegen in erster Näherung bei gleicher Energie. Eine schematische Darstellung der Grenzorbitale ist in Abbildung 5-18 gegeben.

^q Da keine O_h-Symmetrie vorliegt sind die besetzten d-Orbitale nicht mehr entartet (siehe auch Kapitel 4.6). Aus Gründen der Einfachheit wird im vorliegenden Kapitel trotzdem von t_{2g} -Orbitalen gesprochen.

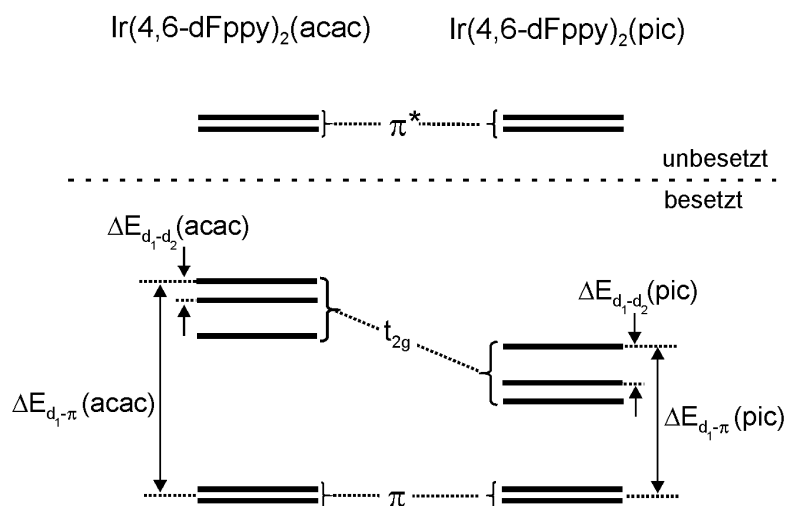


Abbildung 5-18: Schematische Darstellung der besetzten und unbesetzten Grenzorbitale in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$.

Da die emittierenden Zustände beider Komplexe hohen MLCT-Charakter haben (siehe Kapitel 5.3 und 5.4), führt die stärkere d-Orbital-Stabilisierung in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ verglichen mit $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ zu höheren Energien der resultierenden MLCT-Zustände und somit zur beobachteten Blauverschiebung der Emission. Das vorgestellte Modell wird durch die Oxidationspotentiale der Komplexe bestätigt, die sich für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ auf 0.90 V^{326} und für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ auf 0.74 V^{365} belaufen (jeweils vs. Ferrocen/Ferrocen⁺).

Ein Vergleich der für beide Komplexe in den einzelnen Matrizen bzw. entsprechenden Einbaulagen in CH_2Cl_2 bestimmten Nullfeldaufspaltungsparameter und individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus zeigt, dass $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ durchgehend höhere $\Delta E(\text{ZFS})$ -Werte und kürzere individuelle Abklingdauern aufweist (siehe Abbildung 5-10, Abbildung 5-13 und Tabelle 5-2). Laut der in Kapitel 3.2 vorgestellten empirischen Ordnungsskala besitzt der emittierende T_1 -Zustand von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ somit einen höheren MLCT-Charakter und erfährt effizientere Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen als der T_1 von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$. Das vorgestellte einfache Modell erlaubt auch eine Rationalisierung dieses Sachverhaltes. Wie in Abbildung 5-18 gezeigt, kann für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ eine größere Energiedifferenz zwischen dem jeweils höchsten besetzten d- und π -Orbital angenommen werden als für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ ($\Delta E_{d-\pi}(\text{acac}) > \Delta E_{d-\pi}(\text{pic})$). Als Konsequenz resultiert für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ unter Annahme ähnlicher Austauschenergien (d.h. Singlett-Triplett-Aufspaltungen) eine *größere* energetische Differenz zwischen dem tiefsten $^3\text{MLCT}$ und dem tiefsten ^3LC -Zustand und somit eine *geringere* ^3LC -Beimischung (d.h. ein höherer $^3\text{MLCT}$ -Charakter) des T_1 durch Konfigurationswechselwirkung (siehe Kapitel 4.4) als im Falle von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$.

Die in Kapitel 4.2 abgeleitete Regel, dass effiziente direkte Spin-Bahn-Kopplung nur zwischen aus verschiedenen d-Orbitalen resultierenden Singulett- und Triplett-MLCT-

Zuständen erfolgen kann, erlaubt weitere Aussagen über die Ursachen der beobachteten Unterschiede zwischen den beiden Ir(III)-Komplexen. Falls die SOC-Matrixelemente zwischen analogen Zuständen in beiden Substanzen vergleichbar groß sind, kann angenommen werden, dass die Spin-Bahn-Kopplung in Ir(4,6-dFppy)₂(acac) aufgrund kleinerer Energiedifferenzen der beteiligten Zustände ausgeprägter ist als in Ir(4,6-dFppy)₂(pic). Mit Verweis auf die Diskussion in Kapitel 4.6 kann dies in erster Näherung auf eine im ersteren Fall kleinere Aufspaltung der in Abbildung 5-18 als HOMO und HOMO-1 betrachteten d-Orbitale d₁ und d₂ zurückgeführt werden, d.h. $\Delta E_{d_1-d_2}(\text{acac}) < \Delta E_{d_1-d_2}(\text{pic})$. Eine mögliche Ursache für die unterschiedliche t_{2g}-Aufspaltung ist – neben der oben diskutierten unterschiedlichen Ligandenfeldstärke der beiden Hilfsliganden – die geringere Symmetrie von (pic). Als Konsequenz liegt Ir(4,6-dFppy)₂(pic) in der Punktgruppe C₁ vor, während Ir(4,6-dFppy)₂(acac) C₂-Symmetrie aufweist.

Der höhere MLCT-Charakter des T₁-Zustandes und somit die effizientere Spin-Bahn-Kopplung in Ir(4,6-dFppy)₂(acac) verglichen mit Ir(4,6-dFppy)₂(pic) spiegeln sich auch in den höheren gemittelten radiativen Desaktivierungsraten bei Raumtemperatur wider (siehe Tabelle 5-1). Allerdings ist auch die gemittelte nichtradiative Desaktivierungsrate deutlich höher, weshalb der (acac)-Komplex geringere Emissionsquantenausbeuten aufweist als der (pic)-Komplex. Über die Ursachen dieses Verhaltens kann im Rahmen dieser Arbeit nur spekuliert werden. Falls intermolekulare Löschprozesse ausgeschlossen werden können, ist die höhere k_{nr}-Rate von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) bei Raumtemperatur entweder auf effizientere thermische Besetzung eines höher liegenden metallzentrierten Zustandes (siehe 3.6.1) oder auf effektivere Desaktivierung durch Vibrationsmoden des S₀-Grundzustandes (siehe Kapitel 3.6.2) zurückzuführen. Ersterer Prozess könnte in der geringeren Ligandenfeldstärke von (acac) verglichen mit (pic) begründet liegen, wodurch unbesetzte d*-Orbitale und daraus resultierende dd*-Zustände energetisch stabilisiert werden und somit bei Raumtemperatur in stärkerem Ausmaß thermisch besetzt werden können.

Die womöglich effektivere Vibrationslöschung in Ir(4,6-dFppy)₂(acac) könnte hingegen mit der höheren Komplexsymmetrie zusammenhängen: Vergleichende TD-DFT-Rechnungen beider Komplexe haben gezeigt, dass beide (4,6-dFppy)-Liganden in Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in gleichem Maße am T₁-Zustand beteiligt sind, während im asymmetrischen Ir(4,6-dFppy)₂(pic) hauptsächlich nur ein chromophorer Ligand involviert ist.³²⁴ In letzterem Fall kann von einer geringeren Anzahl an löschenden Vibrationsmoden ausgegangen werden. In der Tat zeigen photophysikalische Untersuchungen von Os(II)-Verbindungen, dass Komplexe mit nur einem chromophoren Liganden oftmals eine höhere Emissionsquantenausbeute aufweisen als entsprechende Vertreter mit zwei chromophoren Liganden.²¹⁵

In einer vergleichenden Untersuchung mehrerer Pt(II)-Komplexe wurden unterschiedlich hohe nichtradiative Desaktivierungsraten auf verschieden stark ausgeprägte geometrische Verzerrungen des jeweiligen T₁-Zustandes verglichen mit dem Grundzustand

zurückgeführt.²⁸⁴ Das Ausmaß der Verzerrung wurde mit dem energetischen Abstand der Orbitale HOMO und HOMO-1 korreliert, eine abnehmende Energiedifferenz führt demnach zu einer größeren Verzerrung nach elektronischer Anregung und somit zu einer höheren nichtradiativen Desaktivierungsrate (Jahn-Teller-Effekt). Entsprechendes liegt im Rahmen des vorgestellten Modells für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) und Ir(4,6-dFppy)₂(pic) vor. Die Annahme, dass $\Delta E_{d_1-d_2}(\text{acac}) < \Delta E_{d_1-d_2}(\text{pic})$ (siehe Abbildung 5-18) rationalisiert folglich sowohl eine höhere radiative als auch eine höhere nichtradiative Rate für Ir(4,6-dFppy)₂(acac), was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Vibronische Eigenschaften

In Tabelle 5-3 werden die Energien der in den Emissionsspektren der Haupteinbaulagen von Ir(4,6-dFppy)₂(pic) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂ bei 1.5 K bzw. 1.7 K im Intra-Ligand-Bereich auftretenden Fundamentalmodes gegenübergestellt. Des Weiteren sind auch durch ein Ramanspektrum bei Raumtemperatur bestimmte Schwingungsenergien des (4,6-dFppy)-Liganden angegeben. Die Vibrationsenergien der beiden Komplexe stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung, außerdem gelingt in allen Fällen eine Korrelation mit den Vibrationsmoden des freien (4,6-dFppy)-Moleküls. Dies unterstreicht, dass die (4,6-dFppy)-Liganden sowohl für Ir(4,6-dFppy)₂(pic) als auch für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) chromophoren Charakter haben. Intra-pic- bzw. Intra-acac-Moden können nicht beobachtet werden, was auf eine Klassifizierung der entsprechenden Liganden als reine Hilfsliganden hindeutet.

Tabelle 5-3: Gegenüberstellung der Energien von Vibrationsmoden (in cm⁻¹) in der Emission der jeweiligen T₁-Subniveaus I von Ir(4,6-dFppy)₂(pic) und Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂. Zum Vergleich sind außerdem durch ein Ramanspektrum bei T = 300 K bestimmte Vibrationsenergien des freien (4,6-dFppy)-Liganden angegeben.

Ir(4,6-dFppy) ₂ (pic) / Emission	Ir(4,6-dFppy) ₂ (acac) / Emission	(4,6-dFppy) / Raman
722	721	729
737	737	740
787	788	785
993	996	994
1047	1046	1056
1170	1170	1154
1301	1301	1305
1486	1487	1505
1566	1564	1588
1640	1640	1623

Aufgrund der im Vergleich zum jeweiligen elektronischen Übergang $I \rightarrow 0$ sehr geringen Intensitäten der Vibrationssatelliten wurden die in der Emission von T_1 -Subniveau I auftretenden Grundzustandsmoden sowohl für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ (siehe Kapitel 5.3.3) als auch für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ (siehe Kapitel 5.4.3) als totalsymmetrische Franck-Condon-aktive Moden klassifiziert. Da die vermuteten zweiten Progressionsglieder aufgrund kleiner Huang-Rhys-Parameter allerdings vom spektralen Untergrund überdeckt werden, kann ein endgültiger Nachweis von Franck-Condon-Aktivität anhand der bisherigen Daten für beide Komplexe nicht erbracht werden. Hierzu sei auf die in Kapitel 6.2.4 vorgestellte vergleichende Gegenüberstellung der Grundzustandsmoden von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ mit den FC-aktiven Moden in der Emission des Komplexes $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ verwiesen.

6. Pt(II)-Komplexe mit zweizähnigen Liganden

6.1 Vorbemerkungen

Cyclometallierte Pt(II)-Komplexe zählen neben Ir(III)-Komplexen zu den am häufigsten in OLEDs eingesetzten Triplett-Emittern.^{28-30,366} Während der Einfluss der beiden Zentralmetallionen auf ein 5d-Elektron aufgrund der Z^4 -Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungskonstante (siehe Gleichung (4.11)) ähnlich ausgeprägt ist, weisen Pt(II)-Komplexe – anders als die oktaedrischen Ir(III)-Komplexe – nur vier Koordinationsstellen auf und sind aufgrund der d^8 -Konfiguration des Zentralions quasi-quadratisch-planar koordiniert. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pt(II)-Komplexe mit zweizähnigen N[^]C-kordinierenden Liganden sind in Abbildung 6-1 dargestellt.

Pt(4,6-dFppy)(acac) besitzt dieselben Liganden wie der in Kapitel 5 charakterisierte Ir(III)-Komplex Ir(4,6-dFppy)₂(acac), weshalb eine Gegenüberstellung der photophysikalischen Eigenschaften beider Substanzen eine Verifizierung der in Kapitel 4 aufgestellten einfachen Modelle über die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz von der Koordinationsgeometrie ermöglicht.

In Pt(ppy)(acac) ist der chromophore Ligand nicht durch Fluorgruppen am Phenylring substituiert, die übrige Struktur des Komplexes gleicht der von Pt(4,6-dFppy)(acac). Anhand dieser beiden Verbindungen eröffnet sich folglich eine interessante Möglichkeit, den Einfluss der Fluorsubstitution auf die photophysikalischen Eigenschaften zu analysieren. Entsprechende Untersuchungen mittels hochauflösender Spektroskopie wurden bisher noch nicht durchgeführt.

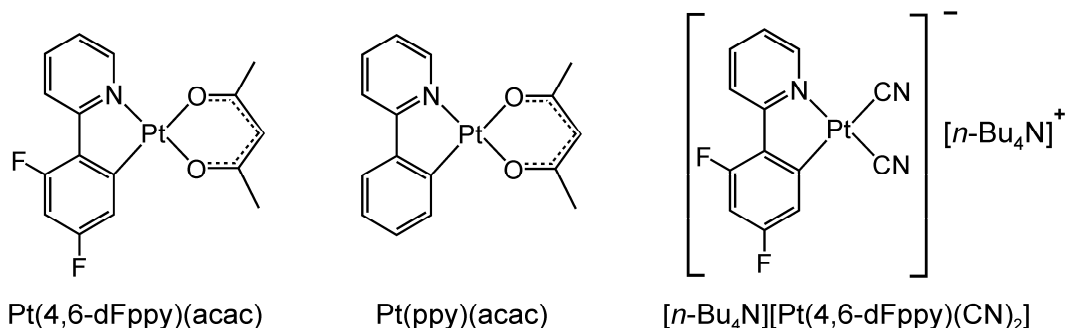


Abbildung 6-1: Strukturen der untersuchten Pt(II)-Komplexe mit N[^]C-kordinierenden zweizähnigen Liganden.

Während es sich bei Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(ppy)(acac) um literaturbekannte Substanzen handelt, wurde der Komplex $[\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]^-$ bisher noch nicht beschrieben. Die negative Ladung wird durch das Gegenion $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+$ ($n\text{-Bu} = n\text{-Butyl}$) ausgeglichen. Da die Verbindung denselben chromophoren Liganden wie Pt(4,6-dFppy)(acac) besitzt, ist eine Möglichkeit gegeben, Erkenntnisse über den Einfluss der CN^- -Liganden zu gewinnen, die eine deutlich höhere Ligandenfeldstärke als (acac) aufweisen. Des Weiteren soll geklärt werden, inwiefern das sperrige und räumlich anspruchsvolle Kation $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+$ die Kristallstruktur der Substanz und die photophysikalischen Eigenschaften des Festkörpers verglichen mit flüssiger Lösung beeinflusst.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden größtenteils bereits veröffentlicht und sind in den Referenzen 286, 367, 368 und 369 zu finden.

6.2 Pt(4,6-dFppy)(acac)

Pt(4,6-dFppy)(acac) wurde erstmals in der Arbeitsgruppe von Thompson synthetisiert,³¹⁴ in der Literatur finden sich photophysikalische Untersuchungen des Komplexes bei Raumtemperatur.^{314,370} Analog zu vielen anderen pseudo-quadratisch-planaren Pt(II)-Komplexen bildet Pt(4,6-dFppy)(acac) in konzentrierten Lösungen und Polymermatrizen Excimere bzw. Aggregate stark wechselwirkender Monomere. Die Konzentrationsabhängigkeit der Excimerenbildung in Lösung³⁷¹ wurde ebenso untersucht wie das Verhalten in amorphen Filmen.¹¹⁵ Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass neben Pt-Pt-Wechselwirkungen auch Wechselwirkungen der π -Systeme der chromophoren Liganden zur Excimeren- bzw. Aggregatbildung beitragen.³⁷² Da eine ausgewogene Kombination der blau-grünen Monomeremission und der roten Aggregatemission einen Großteil des sichtbaren Spektralbereiches abdeckt, konnten weiß emittierende OLEDs mit Pt(4,6-dFppy)(acac) in höheren Konzentrationen als einzigem Emittermaterial hergestellt werden (siehe Kapitel 2.5).^{93,116-118,121} In geringprozentig dotierten Filmen tritt hingegen ausschließlich Monomeremission auf, weshalb der Komplex auch in blau-grün emittierenden OLEDs Verwendung fand.³⁷⁰

6.2.1 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 6-2 zeigt das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Pt(4,6-dFppy)(acac) in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 300 \text{ K}$.

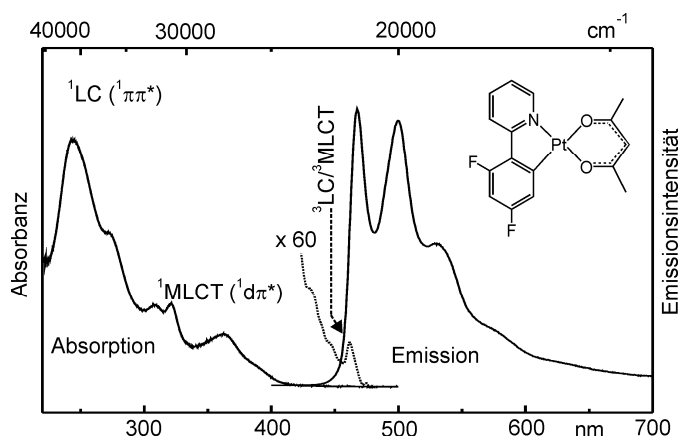


Abbildung 6-2: Absorptions- und Emissionsspektrum von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ bei $T = 300\text{ K}$ in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$). Das Absorptionsspektrum ist im Bereich schwacher Absorbanz um den Faktor 60 vergrößert.

In Analogie zu den Raumtemperaturuntersuchungen von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ (siehe Kapitel 5.2) können die hochenergetischen Absorptionsbanden unter etwa 350 nm (28570 cm^{-1}) Übergängen in ^1LC - ($^1\pi\pi^*$ -) Zustände des chromophoren (4,6-dFppy)-Liganden zugeordnet werden, während intensive Banden bei niedrigerer Energie aus der Absorption in Zustände mit signifikantem $^1\text{MLCT}$ -Charakter resultieren. Die niederenergetischsten Banden entsprechen Absorptionen des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 und werden im 60-fach vergrößerten Spektrum deutlich sichtbar. Der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ liegt bei 460 nm (21750 cm^{-1}).

Das Emissionsspektrum ist strukturiert, was als Hinweis auf einen emittierenden Zustand von hauptsächlich ligandenzentriertem Charakter gewertet werden kann, da ein hoher MLCT-Charakter intensive Metall-Ligand-Schwingungsmoden bedingen würde, die – wie im Fall von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ (siehe Abbildung 5-2) – zu einer deutlich breiteren Raumtemperaturemission führen würden. Das dem elektronischen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ entsprechende hochenergetische Emissionsmaximum liegt bei 467 nm (21400 cm^{-1}), die Stokes-Verschiebung beträgt folglich etwa 350 cm^{-1} . Eine zweite intensive Emissionsbande hat ihr Maximum bei 500 nm (20000 cm^{-1}). Die energetische Differenz zur hochenergetischen Bande von etwa 1400 cm^{-1} zeigt, dass es sich dabei höchstwahrscheinlich um überlappende Intra-Ligand-Vibrationssatelliten handelt. Diese Annahme wird an späterer Stelle durch hochaufgelöste Emissionsspektren bestätigt.

Trotz sorgfältiger Befreiung von gelöstem Sauerstoff beläuft sich die Emissionsquantenausbeute von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 auf nur 0.02 bei einer sehr kurzen Abklingdauer von 250 ns .[†] Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel ändern sich die photophysikalischen Eigenschaften von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ kaum, ein geringprozentig

[†] Mit Hinweis auf die Erläuterungen in den Referenzen 264 und 279 können Self-Quenching und Lösungsmittel-Quenching bei der verwendeten Komplexkonzentration in CH_2Cl_2 als Ursachen der geringen Quantenausbeute und der kurzen Abklingdauer ausgeschlossen werden.

dotierter PMMA-Film des Komplexes weist hingegen eine deutlich höhere Quantenausbeute von $\phi_{PL} = 0.50$ und eine Abklingdauer von $\tau_{em} = 5.3 \mu s$ auf. In Tabelle 6-1 sind die Emissionseigenschaften von Pt(4,6-dFppy)(acac) bei Raumtemperatur in den verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Matrizen zusammengefasst. Die Ursachen der geringen Quanteneffizienz in Lösung und die deutliche Erhöhung in der Polymermatrix werden in Kapitel 6.2.3 diskutiert.

Tabelle 6-1: Photophysikalische Daten der Emission von Pt(4,6-dFppy)(acac) in CH_2Cl_2 und THF ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) und in einem PMMA-Film ($c \approx 1 \text{ Gewichts-\%}$) bei $T = 300 \text{ K}$.

Substanz Lösungsmittel / Matrix	Pt(4,6-dFppy)(acac)		
	CH_2Cl_2	THF	PMMA
$\lambda_{max} [\text{nm}]$	467	467	465
$\tau_{em} [\mu s]$	0.25	0.26	5.3
ϕ_{PL}	0.02	0.02	0.50
$k_r [\text{s}^{-1}]$	$8.0 \cdot 10^4$	$7.7 \cdot 10^4$	$7.0 \cdot 10^4$
$k_{nr} [\text{s}^{-1}]$	$3.9 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^4$

6.2.2 Hochauflösende Spektroskopie in *n*-Oktan

Aufgrund des Hilfsliganden (acac) besitzt Pt(4,6-dFppy)(acac) eine sehr hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Alkanen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass bei kryogenen Temperaturen in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix mehrere diskrete Einbaulagen mit Halbwertsbreiten von wenigen cm^{-1} vorliegen, wobei der inhomogene Untergrund nur sehr geringe Intensität aufweist.³⁷³ Im Folgenden wird der emittierende Triplett-Zustand T_1 der niederenergetischsten Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan detailliert charakterisiert. Ein Vergleich mit den T_1 -Eigenschaften anderer Einbaulagen und in anderen Matrizen findet sich in Kapitel 6.2.3.

6.2.2.1 Elektronische Ursprünge

Abbildung 6-3 zeigt lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge der Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei verschiedenen Temperaturen und/oder externen magnetischen Feldern.

Ohne externes Magnetfeld können nur zwei Linien beobachtet werden, die elektronischen 0-0-Übergängen zwischen den Subniveaus des emittierenden Triplets und dem Grundzustand S_0 entsprechen und die beide resonant in Emission und Anregung auftreten

(Abbildung 6-3a). Die bei 21453 cm^{-1} liegende niederenergetischere Linie wird als $0 \rightarrow 0$ -Übergang $I \leftrightarrow 0$ interpretiert. Sie kann in Emission nur bei Temperaturen $< 4.2\text{ K}$ deutlich beobachtet werden und weist auch im Anregungsspektrum nur eine sehr geringe Intensität auf. Die höherenergetischere Linie bei 21461 cm^{-1} wird den rein elektronischen Übergängen zwischen den höher liegenden T_1 -Subniveaus II und III und dem S_0 -Grundzustand zugeordnet, die sich in ihrer Übergangsenergie um weniger als $< 1\text{ cm}^{-1}$ unterscheiden und daher experimentell nicht aufgelöst werden können. Die Linie $II/III \rightarrow 0$ dominiert bei ausreichender thermischer Energie den Emissionsbereich, in Anregung ist die integrierte Intensität der Bande $0 \rightarrow II/III$ etwa um den Faktor 190 höher als die der Linie $0 \rightarrow I$. Beides deutet darauf hin, dass die elektronischen Übergänge $II/III \leftrightarrow 0$ eine weitaus höhere Erlaubtheit besitzen als der rein elektronische Übergang $I \leftrightarrow 0$. Für die Subniveaus II/III kann sowohl in Emission als auch in Anregung ein Phononsatellit mit einer Energie von 20 cm^{-1} beobachtet werden, der bei $T = 40\text{ K}$ in Emission auch als „heißes“ Phonon auftritt.

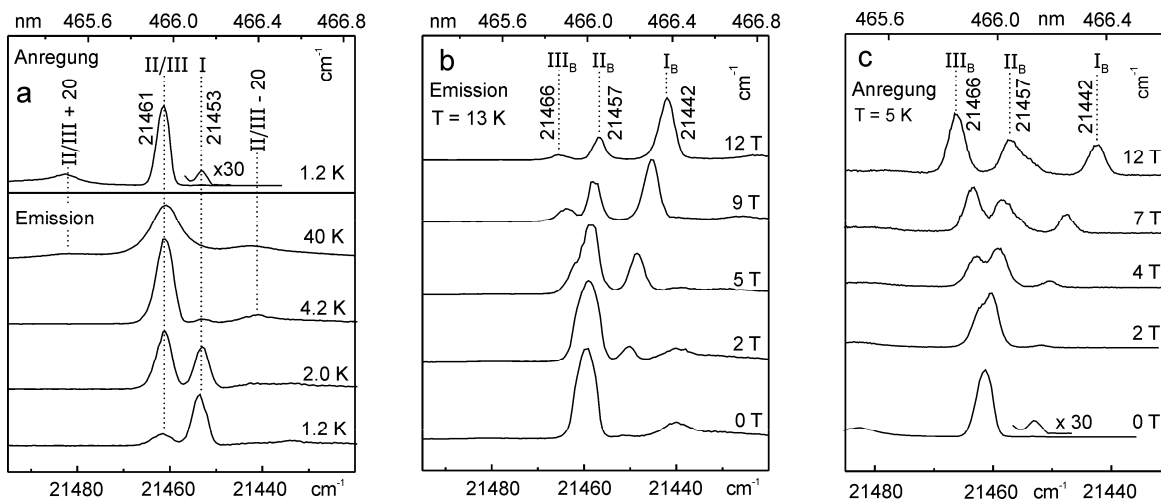


Abbildung 6-3: Lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan. (a) Anregungsspektrum bei $T = 1.2\text{ K}$ ($\bar{\nu}_{\text{det}} = I \rightarrow 0 + 441\text{ cm}^{-1}$) und Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen ($\bar{\nu}_{\text{ex}} = 0 \rightarrow II/III + 706\text{ cm}^{-1}$). (b) Emissionsspektren bei $T = 13\text{ K}$ und verschiedenen Flussdichten eines externen magnetischen Feldes ($\bar{\nu}_{\text{ex}} = 0 \rightarrow III_B + 706\text{ cm}^{-1}$). (c) Anregungsspektren bei $T = 5\text{ K}$ und verschiedenen Flussdichten eines externen magnetischen Feldes ($\bar{\nu}_{\text{det}} = III_B \rightarrow 0 + 743\text{ cm}^{-1}$). Die jeweiligen Anregungs- und Detektionspositionen wurden bezüglich der magnetfeldinduzierten Verschiebung der entsprechenden Übergänge korrigiert.

Die Annahme, dass der Übergang bei 21461 cm^{-1} den elektronischen Ursprüngen der beiden T_1 -Subniveaus II und III entspricht, wird durch Emissions- und Anregungsspektren unter dem Einfluss externer magnetischer Felder bestätigt (Abbildung 6-3b und c). Mit steigender Magnetfeldstärke nimmt die Zeeman-Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterzustände zu, was zu deutlichen Veränderungen der Spektren führt. Sowohl in

Emission bei $T = 13 \text{ K}^s$ als auch in Anregung bei $T = 5 \text{ K}$ spaltet die Linie bei 21461 cm^{-1} mit zunehmendem externen B-Feld auf, bei $B = 12 \text{ T}$ kann eine Aufspaltung von $\Delta E_{III_B-II_B} = 8.7 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden^t. Als weiterer signifikanter Zeeman-Effekt gewinnt der 0-0-Übergang $I \leftrightarrow 0$ sowohl in Emission als auch in Anregung deutlich an Erlaubtheit und die entsprechende Bande an Intensität. Im Anregungsspektrum bei $B = 12 \text{ T}$ kann ein Intensitätsverhältnis des Übergangs $0 \rightarrow I_B$ relativ zur kombinierten Intensität der Übergänge $0 \rightarrow II_B$ und $0 \rightarrow III_B$ von 1/3.5 beobachtet werden, das entsprechende Verhältnis ohne externes Magnetfeld beläuft sich auf einen Wert von 1/190 (siehe oben). Die Gesamtaufspaltung vergrößert sich von $\Delta E_{III/I} = 8.3 \text{ cm}^{-1}$ im Nullfeld auf einen Wert von $\Delta E_{III_B-I_B} = 23.6 \text{ cm}^{-1}$ bei $B = 12 \text{ T}$.

Eine qualitative Analyse der bei hohen Magnetfeldstärken beobachteten Bandenformen erlaubt Rückschlüsse auf die mögliche relative Orientierung der Pt(4,6-dFppy)(acac)-Chromophore der untersuchten Haupteinbaulage. Da alle Chromophore innerhalb dieser Einbaulage näherungsweise dieselben Wechselwirkungen mit der Umgebung aufweisen und die *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix bei den vorhandenen experimentellen Bedingungen polykristallin vorliegt, können unterschiedliche Orientierungen nur in verschiedenen Ausrichtungen der einzelnen Kristallite begründet liegen.

Das Auftreten relativ breiter und asymmetrischer elektronischer Ursprünge von Pt(2-thpy)₂ (2-thpy = 2-(2-Thienyl)-pyridinat) in *n*-Oktan bei hohen B-Feldern nach schneller Abkühlung der Probe wurde durch eine isotrope Ausrichtung der Kristallite und eine Überlagerung dreier Zeeman-Kopplungsfälle zwischen den T₁-Subniveaus begründet.³⁷⁴ Wurde dasselbe System hingegen relativ langsam auf kryogene Temperaturen abgekühlt, traten sowohl in Emission als auch in Anregung bei hohen Magnetfeldstärken drei scharfe Linien auf, was durch eine dominierende Kopplung interpretiert wurde.³⁷⁵ Es konnte gezeigt werden, dass letztere Situation aus einer Ausrichtung der Kristallite resultiert, die nun nicht mehr isotrop verteilt sind, sondern vermutlich eine Vorzugsrichtung bezüglich der Oberfläche der Quarzküvette einnehmen.³⁷⁶ Für aufgedampfte organische Moleküle konnte eine entsprechende Ausrichtung bezüglich einer Quarzoberfläche experimentell bestätigt werden.³⁷⁷ Das Auftreten dreier schmaler Zeeman-Komponenten des emittierenden Triplets T₁ wurde auch für Pd-Porphin,³⁷⁸ Pt-Porphin,³⁷⁹ Pd-Phtalocyanin,^{380,381} Pd(qol)₂³⁴⁷ und Pd(qol)₂¹⁶⁸ (qol = 8-Chinolinato-N,O) in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix sowie für Re(pbt)(CO)₄³⁸² (pbt = 2-Phenylbenzothiazol) in CH₂Cl₂ beobachtet, was auch in diesen Fällen eine wahrscheinliche Orientierung der Kristallite vermuten lässt.

Im Falle der Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan sind sämtliche auch bei hohen Magnetfeldstärken auftretenden Linien relativ scharf und weisen näherungsweise

^s Diese relativ hohe Temperatur wurde gewählt, um auch bei hohen Magnetfeldstärken eine ausreichende thermische Besetzung aller T₁-Subniveaus zu gewährleisten.

^t Der tiefgestellte Index B kennzeichnet einen magnetfeldgestörten Zustand.

ein Gaußprofil auf, einzig in Anregung zeigt die Bande $0 \rightarrow \text{II}_B$ bei hohen Magnetfeldstärken eine Schulter an der roten Flanke. Die in Referenz 376 vorgeschlagene Orientierung der *n*-Oktan-Kristallite bezüglich der Quarzoberfläche sollte also in gewissem Ausmaß auch hier vorliegen. Eine genaue Analyse der relevanten Kopplungsmechanismen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Da alle drei Ursprünge eine magnetfeldinduzierte energetische Verschiebung erfahren (siehe Abbildung 6-3), kann allerdings ausgeschlossen werden, dass die Zeeman-Mischung wie im Falle von langsam abgekühlten $\text{Pt}(\text{2-thpy})_2$ -Proben³⁷⁵ einzig durch eine Kopplung zwischen zwei der drei Subniveaus beschrieben werden kann.

6.2.2.2 Abklingverhalten

Temperaturabhängigkeit

Im vorangehenden Kapitel wurde deutlich, dass die elektronischen Übergänge $\text{II/III} \leftrightarrow 0$ und $\text{I} \leftrightarrow 0$ der Haupteinbaulage von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan signifikant unterschiedliche Oszillatorstärken aufweisen, was sich auch in den individuellen Abklingdauern der Subniveaus widerspiegeln sollte.

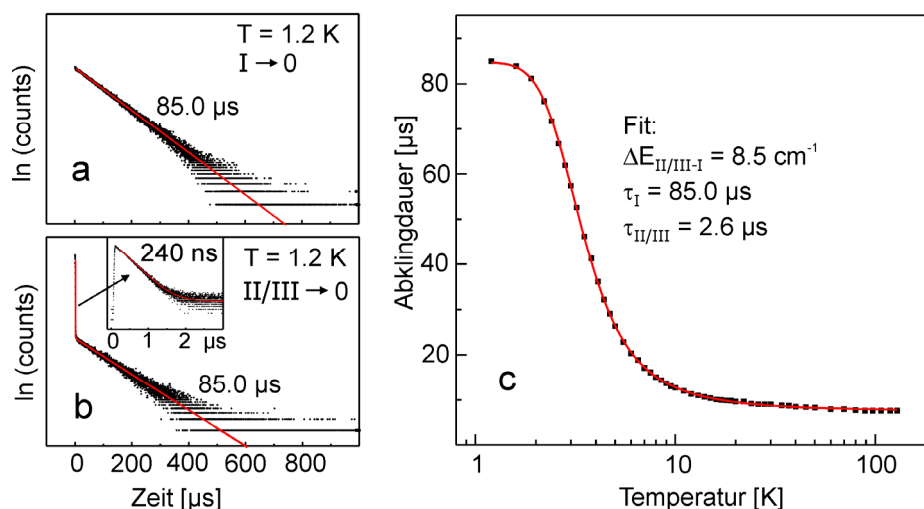


Abbildung 6-4: (a + b) Emissionsabklingkurven von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$ nach Anregung bei 355 nm und Detektion der Emission am elektronischen Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ (21453 cm^{-1}) (a) bzw. $\text{II/III} \rightarrow 0$ (21461 cm^{-1}) (b). (c) Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (6.1) an die Messdaten mit den angegebenen Fitparametern. Für $T < 2 \text{ K}$ wurde die Emission am Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ detektiert, für $T \geq 2 \text{ K}$ am Übergang $\text{II/III} \rightarrow 0$.

In Abbildung 6-4a ist das Abklingverhalten bei $T = 1.2 \text{ K}$ und einer Detektionsenergie von (a) 21453 cm^{-1} ($\text{I} \rightarrow 0$) bzw. (b) 21461 cm^{-1} ($\text{II/III} \rightarrow 0$) gezeigt. Detektion der Emission am 0-0-Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ führt zu monoexponentiellem Abklingen mit einer Zeitkonstante von $85.0 \mu\text{s}$, während bei einer dem Übergang $\text{II/III} \rightarrow 0$ entsprechenden Detektions-

energie ein biexponentielles Abklingen mit Zeitkonstanten von 240 ns und 85.0 μ s gefunden wird. In beiden Fällen entspricht die lange Abklingkomponente der thermalisierten Emissionsabklingdauer aus den drei T_1 -Subniveaus in den Grundzustand, während die in (b) gefundene kurze Komponente hauptsächlich durch Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zwischen den Niveaus II/III und I bestimmt wird (siehe Kapitel 6.2.2.3).

Temperaturerhöhung bewirkt, wie im vorangehenden Kapitel gezeigt, eine thermische Besetzung der Unterzustände II/III, die eine höhere Erlaubtheit bezüglich des Übergangs in den S_0 -Grundzustand aufweisen, was zu der in Abbildung 6-4c dargestellten Verkürzung der thermalisierten Emissionsabklingdauer führt. Aufgrund der vorliegenden besonderen Nullfeldaufspaltungssituation mit den energetisch sehr nahe zusammen liegenden Niveaus II und III kann die für ein typisches Drei-Niveau-System zur Anpassung an die experimentellen Daten verwendete Gleichung (3.8) vereinfacht werden. Für $\Delta E_{II-I} \approx \Delta E_{III-I} = \Delta E_{II/III-I}$ ergibt sich

$$\tau_{therm} = \frac{1 + 2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{II/III-I}}{k_B T}\right)}{k_I + k_{II/III} \exp\left(-\frac{\Delta E_{II/III-I}}{k_B T}\right)} \quad (6.1)$$

mit nur noch einem Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{II/III-I}$ und einer kombinierten Desaktivierungskonstante $k_{II/III} = k_{II} + k_{III}$. Eine Anpassung von Gleichung (6.1) an den temperaturabhängigen Verlauf der thermalisierten Emissionsabklingdauer ergibt individuelle Abklingdauern von $\tau_I = 85.0 \mu$ s und $\tau_{II/III} = 2.6 \mu$ s sowie eine Aufspaltung von $\Delta E_{II/III-I} = 8.5 \text{ cm}^{-1}$. Letzterer Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der aus hochaufgelösten Spektren bestimmten Nullfeldaufspaltung von 8.3 cm^{-1} (siehe Kapitel 6.2.2.1).

Interessanterweise stimmt die für Subniveau I bestimmte individuelle Abklingdauer von 85.0 μ s exakt mit dem bei 1.2 K gemessenen Wert überein, obwohl bereits bei dieser Temperatur die Emissionsbande $II/III \rightarrow 0$ deutlich beobachtet werden kann (siehe Abbildung 6-3). In Kapitel 6.2.2.3 wird gezeigt, dass diese scheinbare Diskrepanz durch bei 1.2 K relativ langsame Spin-Gitter-Relaxations-Prozesse verursacht wird. Die Ratenkonstante des elektronischen Überganges $II/III \rightarrow 0$ ist außerdem mit $k_{II/III} = 1/\tau_{II/III} = 3.84 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ nur etwa 32-fach höher als die Ratenkonstante $k_I = 1/\tau_I = 1.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Dies steht nicht im Widerspruch zu dem aus hochaufgelösten Anregungsspektren bestimmten Verhältnis der Oszillatorstärken der rein elektronischen Prozesse $0 \rightarrow II/III$ und $0 \rightarrow I$ von 190/1 (siehe Kapitel 6.2.2.1), da beide Werte nur vergleichbar sind, wenn die betrachteten Zustände identische Desaktivierungsmechanismen aufweisen. Wie in Kapitel 6.2.2.4 gezeigt wird, werden die Vibrationssatellitenstrukturen der Subniveaus II/III durch Franck-Condon-aktive Moden dominiert, während die Emission von Subniveau I größtenteils auf

vibronischer Kopplung (Herzberg-Teller-Kopplung) mit höher liegenden Zuständen basiert.

Magnetfeldabhängigkeit

Wie in Kapitel 6.2.2.1 gezeigt wurde, erhöht ein starkes externes Magnetfeld aufgrund der Zeeman-Mischung der T_1 -Subniveaus die Erlaubtheit des im Nullfeld stark verbotenen elektronischen Übergangs $I \leftrightarrow 0$ deutlich. Die Magnetfeldabhängigkeit der Abklingdauer des entsprechenden T_1 -Unterzustandes bei $T = 1.5$ K ist in Abbildung 6-5a dargestellt.

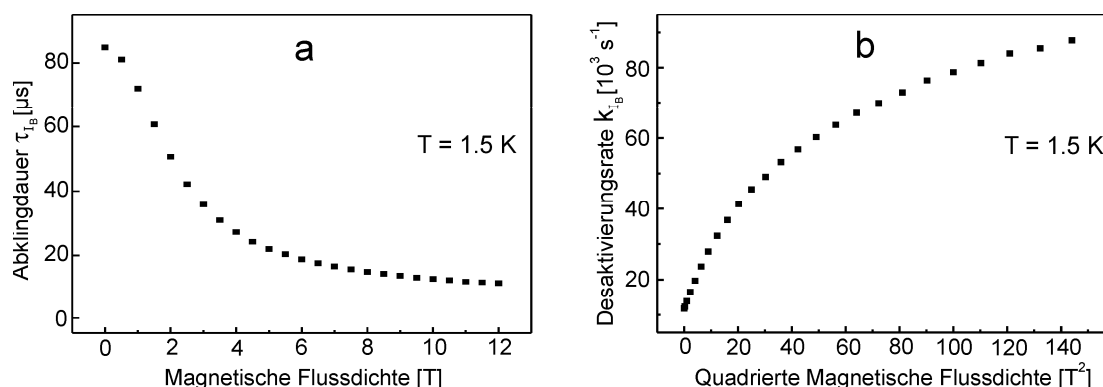


Abbildung 6-5: (a) Magnetfeldabhängigkeit der Abklingdauer des T_1 -Unterzustandes I von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 1.5$ K. Anregung bei 355 nm, Detektion der Emission am (magnetfeldgestörten) elektronischen Übergang $I_B \rightarrow 0$. (b) Auftragung der Desaktivierungsrate von Zustand I_B gegen die quadrierte magnetische Flussdichte.

Bei $B = 0$ T resultiert die Emission einzig aus dem tiefsten Subniveau I, die gemessene Abklingdauer entspricht also der individuellen Abklingdauer τ_I . Erhöhung der Flussdichte eines externen magnetischen Feldes führt zu einer drastischen Verringerung der Abklingdauer, bei $B = 12$ T beträgt sie nur noch $\tau_{I_B} = 11 \mu\text{s}$. Diese Abnahme steht im Einklang mit der magnetfeldinduzierten Erhöhung der Dipolerlaubtheit des entsprechenden elektronischen Überganges.

Für eine quantitative Analyse der Magnetfeldabhängigkeit der Emissionsabklingdauer eines Zustandes wurde ein störungstheoretischer Formalismus vorgeschlagen, der von einer B-Feld-induzierten Beimischung höher liegender Zustände (d.h. der T_1 -Subniveaus II und III) zu Zustand I ausgeht.^{383,384} Die von diesem Modell vorhergesagte Abhängigkeit der Desaktivierungsrate (d.h. der inversen Abklingdauer) des gestörten Zustandes vom Quadrat der angelegten magnetischen Flussdichte B konnte für einige Übergangsmetallkomplexe experimentell bestätigt werden.^{193,385-387}

Wie die in Abbildung 6-5b gezeigte Auftragung der Desaktivierungsrate k_{I_B} gegen die quadrierte magnetische Flussdichte deutlich macht, liegt im Falle von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan allerdings keine B^2 -Abhängigkeit von k_{I_B} vor. Zur Rationalisierung dieses

Sachverhaltes ist zu berücksichtigen, dass das in den Referenzen 383 und 384 vorgeschlagene Modell voraussetzt, dass das Dipolübergangsmatrixelement zwischen dem ungestörten Unterzustand I und dem Singulett-Grundzustand gegenüber den entsprechenden Matrixelementen der beimischenden Zustände II und III vernachlässigbar gering ist. Wie in Kapitel 6.2.2.1 gezeigt wurde, ist dies für Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan in guter Näherung erfüllt, da die Oszillatorstärke des rein elektronischen Überganges $I \leftrightarrow 0$ um mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als die der Übergänge $II/III \leftrightarrow 0$. Als weitere Voraussetzung muss das Matrixelement $\langle 0 | \mu | I \rangle_B$ über den gesamten betrachteten Magnetfeldbereich proportional zur gemessenen Desaktivierungsrate k_{I_B} sein. Dies ist nur gegeben, wenn der betrachtete Zustand sowohl im Nullfeld als auch im entsprechenden Magnetfeldbereich durch identische Desaktivierungsmechanismen depopuliert wird. Wie in Kapitel 6.2.2.4 gezeigt werden wird, wird die radiative Desaktivierung des T_1 -Subniveaus I von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei $B = 0$ T durch vibronische Kopplungsprozesse dominiert. Mit zunehmender Magnetfeldstärke wächst die Erlaubtheit des entsprechenden rein elektronischen Überganges, wodurch Franck-Condon-Aktivität an Bedeutung gewinnt und vibronische Kopplungen vernachlässigbar werden. Die gemessene Gesamtdesaktivierungsrate ist im Nullfeld und für geringe Magnetfeldstärken somit keine geeignete Größe zur Beschreibung der Erlaubtheit des rein elektronischen Überganges. Da für geringe Feldstärken ein zusätzlicher radiativer Desaktivierungskanal zur Verfügung steht, steigt die Desaktivierungsrate mit zunehmender Magnetfeldstärke weniger stark als durch das beschriebene Modell vorhergesagt.

Es sei angemerkt, dass für die Desaktivierungsrate von Subniveau I des Komplexes Ir(btp)₂(acac) in CH₂Cl₂ ebenfalls keine B^2 -Abhängigkeit gefunden wurde.³⁸⁸ Da in diesem Fall eine vergleichbare Situation bezüglich einer magnetfeldinduzierten Änderung der radiativen Desaktivierungsmechanismen vorliegt, kann dies vermutlich auf ähnliche Ursachen wie im Falle der hier beschriebenen Verbindung zurückgeführt werden.

6.2.2.3 Spin-Gitter-Relaxation

Wie in Abbildung 6-4b gezeigt ist, klingt die Emission von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei tiefen Temperaturen biexponentiell ab, wenn der 0-0-Übergang $II/III \rightarrow 0$ als Detektionsposition gewählt wird. Die kurze Abklingkomponente ist dabei auf relativ langsame Spin-Gitter-Relaxations- (SLR-) Prozesse zwischen den Zuständen II/III und I zurückzuführen. In Kapitel 3.4 wurde dargestellt, dass – je nach Temperatur und energetischer Aufspaltung zwischen den beteiligten Zuständen – verschiedene Prozesse für die SLR verantwortlich sind.

Temperaturabhängigkeit

Zur Bestimmung der SLR-Rate muss berücksichtigt werden, dass die Zustände II/III sowohl durch Spin-Gitter-Relaxation in Zustand I als auch durch Relaxation in den S_0 -Grundzustand depopuliert werden. Für die experimentell bestimmte kurze Abklingkomponente gilt also:

$$\tau_{II/III}^{\text{exp}} = \frac{1}{k_{II/III}^{\text{exp}}} = \frac{1}{k_{SLR} + k_{II/III}} = \frac{1}{(\tau_{SLR})^{-1} + (\tau_{II/III})^{-1}} \quad (6.2)$$

Mit Werten von $\tau_{II/III}^{\text{exp}} = 240$ ns (Abbildung 6-4b) und $\tau_{II/III} = 2.6$ μ s (Abbildung 6-4c) ergibt sich für Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei $T = 1.2$ K eine Spin-Gitter-Relaxationszeit zwischen den Unterzuständen II/III und I von $\tau_{SLR} = 265$ ns, was einer Rate von $k_{SLR} = 3.8 \cdot 10^6$ s⁻¹ entspricht.

Bei Detektion der Emission auf dem 0-0-Übergang II/III \rightarrow 0 kann bis $T = 10.5$ K eine kurze Abklingkomponente beobachtet werden. Die hieraus nach Gleichung (6.2) berechnete temperaturabhängige Ratenkonstante der Spin-Gitter-Relaxation ist in Abbildung 6-6 aufgetragen (Punkte).

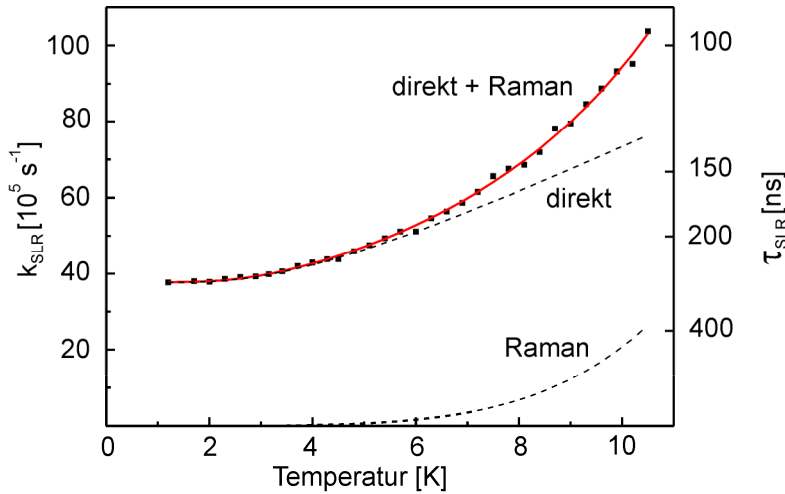


Abbildung 6-6: Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate zwischen den T_1 -Unterzuständen II/III und I der Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer Anpassung von Gleichung (6.3) an die experimentellen Daten. Die individuellen Beiträge der berücksichtigten Prozesse sind ebenfalls eingezeichnet.

Da die Subniveaus II und III wie gezeigt energetisch sehr nahe zusammen liegen, kann analog zur Situation bei der Bestimmung der individuellen Abklingdauern nur eine kombinierte SLR-Ratenkonstante für die Prozesse II \rightarrow I und III \rightarrow I angegeben werden. Des Weiteren kann angenommen werden, dass kein weiterer realer elektronischer Zustand energetisch ausreichend nahe über den T_1 -Subniveaus II/III liegt, weshalb der Orbach-

Prozess in erster Näherung vernachlässigbar ist und eine Beschreibung der in Abbildung 6-6 gezeigten Temperaturabhängigkeit der SLR-Rate durch eine Kombination des direkten und des Raman-Prozesses gerechtfertigt erscheint. Unter Berücksichtigung von Gleichung (3.9) und Gleichung (3.13) ergibt sich:

$$k_{SLR} = C_{II/III-I} (\Delta E_{II/III-I})^3 \coth\left(\frac{\Delta E_{II/III-I}}{2k_B T}\right) + R \cdot T^n \quad (6.3)$$

Da sich für vergleichbare Pt(II)-Komplexe ein T^5 -Prozess als zutreffend erwiesen hat,^{200,201} wurde der Wert von $n = 5$ für den Exponenten während der Anpassung nicht variiert. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6-6 zeigt einen Fit von Gleichung (6.3) an die experimentellen Daten, die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxations-Rate kann mit hoher Genauigkeit wiedergegeben werden. Die individuellen Beiträge der einzelnen Prozesse sind ebenfalls dargestellt. Während die SLR-Rate für $T < 5$ K einzig durch den direkten Prozess bestimmt wird, gewinnt der Raman-Prozess bei weiterer Temperaturerhöhung an Bedeutung, er trägt allerdings selbst bei 10.5 K noch in deutlich geringerem Maße zur Gesamtrate bei als der direkte Prozess. Aus der Anpassung resultieren die Parameter $C_{II/III-I} = 7700 \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$, $R = 21 \text{ s}^{-1} \text{K}^{-5}$ und $\Delta E_{II/III-I} = 7.9 \text{ cm}^{-1}$. Letzterer Wert steht in guter Übereinstimmung mit der aus hochaufgelösten Spektren bestimmten Nullfeldaufspaltung von 8.3 cm^{-1} . Unter der Annahme eines T^7 -Raman-Prozesses lässt sich der experimentelle Verlauf *nicht* durch Gleichung (6.3) beschreiben, was die Einordnung von Pt(II)-Komplexen als Nicht-Kramers-Systeme mit nur einem virtuellen Streuniveau unterhalb der Debye-Grenze unterstreicht.^{200,201}

Eine zusätzliche Berücksichtigung des Orbach-Prozesses führt zu keiner wahrnehmbaren Verbesserung der Fitkurve. Dies bestätigt die Vermutung, dass im bis 10.5 K thermisch zugänglichen Bereich kein weiterer elektronischer Zustand liegt. Es sei angemerkt, dass die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate zwischen den Subniveaus I und II in Komplexen mit deutlich größeren ΔE_{II-I} -Aufspaltungen wie Ir(btp)₂(acac),³⁵³ Pt(2-thpy)₂^{167,200} und [Ru(bpy)₃]²⁺^{189,201} nur unter Miteinbeziehung des Orbach-Prozesses über Subniveau III akkurat beschrieben werden kann

Auswirkungen auf das Boltzmann-Verhalten

Die obige Analyse hat gezeigt, dass die Spin-Gitter-Relaxations-Prozesse innerhalb des T₁-Zustandes von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei tiefen Temperaturen relativ langsam ablaufen. Folglich sollte die Besetzung der Subniveaus bei ausreichend tiefer Temperatur unmittelbar nach elektronischer Anregung (bzw. nach Besetzung durch ISC aus höher liegenden Singulett-Zuständen) nicht durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können, da diese nur unter Annahme eines thermischen Gleichgewichts gültig ist.^{191,192} Die Abweichungen vom Boltzmann-Verhalten werden bei einer Analyse der temperaturabhängigen Intensitäten der rein elektronischen Übergänge II/III → 0 und I → 0 deutlich.

Abbildung 6-7a zeigt eine Auftragung von $\ln(Int_{II/III}(zi)/Int_I(zi))$ gegen $\Delta E_{II/III-I}/k_B T$, wobei $Int_{II/III}(zi)$ und $Int_I(zi)$ für die aus zeitintegrierten (zi) Emissionsspektren erhaltenen Intensitäten der entsprechenden Übergänge stehen.

Bei Temperaturen unterhalb etwa 2 K weicht das experimentelle Verhalten deutlich von einem linearen Zusammenhang ab, die Emissionsintensität der Zustände II/III ist höher als von einer Boltzmann-Verteilung vorausgesagt. Da die Spin-Gitter-Relaxation in Zustand I vergleichsweise langsam abläuft (siehe oben), ist der Beitrag der radiativen Desaktivierung in den Grundzustand effizienter als im Falle extrem schneller SLR. Im Temperaturbereich zwischen 2 K und 4 K ist die SLR-Ratenkonstante von vergleichbarer Größe (siehe Abbildung 6-6), allerdings ist die thermische Energie nun ausreichend hoch, so dass Thermalisierungseffekte dominieren und Boltzmann-Verhalten beobachtet wird.

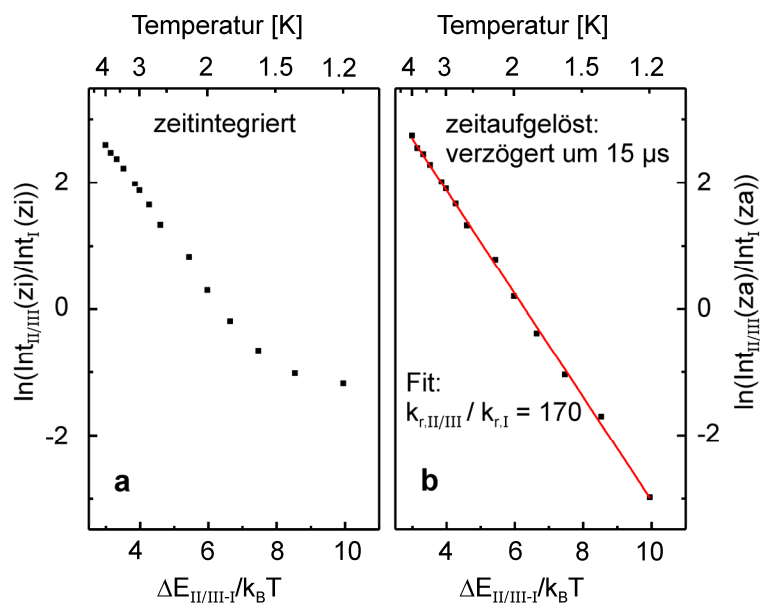


Abbildung 6-7: Boltzmann-Auftragungen des logarithmierten Intensitätsverhältnisses der elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 und I \rightarrow 0 von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan gegen $\Delta E_{II/III-I}/k_B T$. Die Intensitäten in (a) wurden aus zeitintegrierten Emissionsspektren erhalten, in (b) wurde die Emission nach einer Verzögerung von 15 μ s in einem Zeitfenster von 500 μ s detektiert. Die Fitgerade in (b) ist eine Anpassung von Gleichung (6.4) an die experimentellen Daten.

Die in Abbildung 6-7a gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass sich die T_1 -Subniveaus von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei Temperaturen < 2 K *unmittelbar* nach dem Anregungs-Laserpuls nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Wird die Emission allerdings *zeitverzögert*, z.B. nach einigen μ s, detektiert, sollten die SLR-Effekte abgeklungen sein und sich vollständige Thermalisierung eingestellt haben. Die Emissionsintensitäten der Boltzmann-Auftragung in Abbildung 6-7b wurden aus zeitaufgelösten (za) Spektren mit einer Verzögerung von 15 μ s und in einem Zeitfenster von 500 μ s bestimmt.

In diesem Fall liegt im gesamten betrachteten Temperaturbereich zwischen 1.2 K und 4 K ein linearer Zusammenhang vor, der durch Gleichung (6.4) beschrieben werden kann:²⁰¹

$$\ln\left(\frac{Int_{II/III}(za)}{Int_I(za)}\right) = \ln\left(\frac{k_{r,II/III}}{k_{r,I}}\right) - \frac{\Delta E_{II/III-I}}{k_B T} \quad (6.4)$$

$Int_{II/III}(za)$ und $Int_I(za)$ sind die Emissionsintensitäten der 0-0-Übergänge II/III \rightarrow 0 und I \rightarrow 0 bei verzögerter Detektion, $k_{r,II/III}$ und $k_{r,I}$ die entsprechenden radiativen Raten. Eine Anpassung von Gleichung (6.4) an die experimentellen Daten in Abbildung 6-7b ergibt ein Verhältnis von $k_{r,II/III} / k_{r,I} = 170$. Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem aus hochaufgelösten Anregungsspektren bestimmten Oszillatorstärkenverhältnis der Prozesse 0 \rightarrow II/III und 0 \rightarrow I von 190 zeigt, dass nichtradiative Prozesse für die rein elektronischen Übergänge II/III \rightarrow 0 und I \rightarrow 0 – zumindest im Temperaturbereich zwischen 1.2 K und 4 K – vernachlässigt werden können.

6.2.2.4 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

In den vorangegangenen Kapiteln wurde erläutert, dass sich die T₁-Subniveaus I und II/III von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan sowohl bezüglich der Übergangswahrscheinlichkeiten der rein elektronischen Prozesse I \leftrightarrow 0 und II/III \leftrightarrow 0, als auch bezüglich der jeweiligen individuellen Abklingdauern deutlich unterscheiden. Im Folgenden soll untersucht werden, inwiefern sich diese Unterschiede in den Vibrationssatellitenstrukturen in Emission widerspiegeln. Neben den Einflüssen verschiedener Temperaturen werden auch die Auswirkungen eines starken externen Magnetfeldes analysiert.

Temperaturabhängigkeit

Abbildung 6-8 zeigt selektiv angeregte Emissionsspektren der Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei 1.2 K, 4.2 K und 20 K. Zum Vergleich ist außerdem das Emissionsspektrum bei 77 K abgebildet.

Das Spektrum bei 1.2 K wird von der Emission des niedrigsten T₁-Unterzustandes I dominiert. Der rein elektronische Übergang I \rightarrow 0 ist nur sehr schwach und weniger intensiv als einige Vibrationssatelliten im Metall-Ligand-Bereich, wie z.B. I - 344, I - 441 und I - 526 cm⁻¹. Ferner können für diese Fundamentalschwingungen weder Progressionen noch Kombinationen untereinander beobachtet werden, weshalb sie vermutlich als (nicht-totalsymmetrische) Herzberg-Teller- (HT-) aktive Moden klassifiziert werden können. Die Emissionsintensität aus dem niedrigsten T₁-Subniveau I ist folglich hauptsächlich vibronisch induziert. Da die intensivsten HT-Fundamentalschwingungen im Metall-Ligand-Bereich auftreten, kann spin-vibronische Aktivität als dominierender Kopplungsmechanismus angenommen werden (siehe Kapitel 3.5).

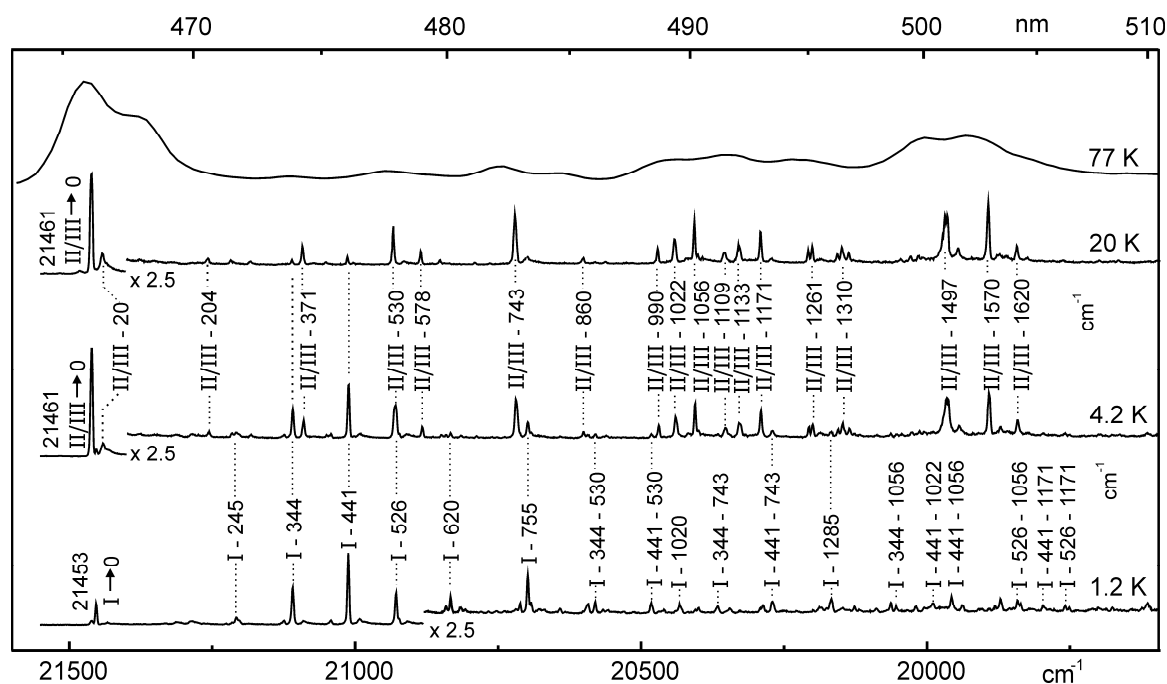


Abbildung 6-8: Lagenselektive Emissionsspektren von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 1.2$ K, 4.2 K und 20 K nach Anregung der Probe in den Vibrationssatelliten $0 \rightarrow \text{II/III} + 706 \text{ cm}^{-1}$. In den gekennzeichneten Bereichen wurden die Spektren um die angegebenen Faktoren vergrößert. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum bei $T = 77$ K ebenfalls gezeigt ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$).

Temperaturerhöhung auf 4.2 K führt zu thermischer Besetzung der höher liegenden T_1 -Subniveaus II/III. Der entsprechende rein elektronische Übergang $\text{II/III} \rightarrow 0$ hat – wie in den vorangehenden Kapiteln gezeigt – eine deutlich höhere Übergangswahrscheinlichkeit als $\text{I} \rightarrow 0$ und stellt nun die intensivste Linie im Emissionsspektrum dar. Die neu auftretenden Vibrationssatelliten in der Emission der Zustände II/III sind weniger intensiv als der elektronische Ursprung. Für die intensivsten von ihnen (z.B. $\text{II/III} - 1056$, $\text{II/III} - 1497$ und $\text{II/III} - 1570 \text{ cm}^{-1}$) lassen sich die zweiten Glieder einer Progression identifizieren (nicht gezeigt), was eine Zuordnung der entsprechenden Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes als totalsymmetrische Franck-Condon-aktive Moden rechtfertigt. Dies wird durch die Beobachtung unterstrichen, dass diese FC-Moden im 1.2 K-Spektrum an die intensivsten HT-Moden ankoppeln und Kombinationen bilden. Die Huang-Rhys-Parameter (siehe Kapitel 3.5) für die erwähnten FC-Moden lassen sich jeweils zu $S \approx 0.2$ bestimmen. Huang-Rhys-Parameter dieser Größenordnung sind charakteristisch für relativ kleine Änderungen der Geometrie des Komplexes in den T_1 -Untersubniveaus II/III verglichen mit dem Molekül im Singulett-Grundzustand.¹⁶⁷ In späteren Kapiteln wird der für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ bestimmte Wert von $S \approx 0.2$ denen anderer Pt(II)-Komplexe gegenübergestellt, außerdem werden die Einflüsse der rigiden n -Oktan Shpol'skii-Matrix auf die Größe des Huang-Rhys-Parameters diskutiert.

Während die Vibrationssatellitenstruktur bei 4.2 K als Überlagerung von FC-Satelliten der Subniveaus II/III und HT-induzierten Banden von Subniveau I beschrieben werden kann,

wird die Emission bei 20 K durch erstere dominiert. Einzig für die HT-Mode I - 441 cm^{-1} ist spin-vibronische Kopplung so ausgeprägt, dass der entsprechende Vibrationssatellit selbst bei 20 K noch beobachtet werden kann. Des Weiteren wird die Emission auch bei dieser Temperatur von Null-Phononen-Linien dominiert. Das bereits in Kapitel 6.2.2.1 beschriebene und an alle elektronischen und vibronischen Übergänge ankoppelnde lokale Phonon mit einer Energie von 20 cm^{-1} gewinnt bei Temperaturerhöhung von 4.2 K auf 20 K nur geringfügig an Intensität. Das beobachtete Verhalten kann durch relativ schwache Elektron-Phonon-Kopplungseffekte zwischen dem Komplex und der *n*-Oktan-Matrix interpretiert werden und steht im Einklang mit den Ergebnissen anderer systematischer Studien der Elektron-Phonon-Kopplung von Gastmolekülen in *n*-Alkan Shpol'skii-Matrizen.^{341,343,360}

Zusammenfassend kann gesagt werden dass die Subniveaus I und II/III von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan deutlich verschiedene radiative Desaktivierungsmechanismen aufweisen. Während ein Großteil der Emissionsintensität der Zustände II/III vom rein elektronischen Übergang getragen wird, verläuft die radiative Desaktivierung von Subniveau I hauptsächlich über HT-Vibrationsmoden. Dieser zusätzliche radiative Desaktivierungskanal ist verantwortlich für die im Hinblick auf die Erlaubtheit der rein elektronischen 0-0-Übergänge verhältnismäßig kurze Abklingdauer von $\tau_I = 85\text{ }\mu\text{s}$. Bei Annahme identischer Desaktivierungsmechanismen von II/III und I würde sich das Oszillatorstärkenverhältnis der rein elektronischen Übergänge von 190/1 (siehe Kapitel 6.2.2.1) auch in der Gesamtdesaktivierungsrate bzw. Abklingdauer widerspiegeln, was zu einem Wert für τ_I von etwa $500\text{ }\mu\text{s}$ führen würde.

Magnetfeldabhängigkeit

In den Kapiteln 6.2.2.1 und 6.2.2.2 wurde deutlich, dass die durch ein starkes externes Magnetfeld verursachte Zeeman-Mischung der T_1 -Unterzustände von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan zu einer starken Erhöhung der Erlaubtheit des rein elektronischen Überganges $I \leftrightarrow 0$ und auch zu einer Verkürzung der individuellen Emissionsabklingdauer τ_I führt. Die entsprechenden Auswirkungen auf die Vibrationssatellitenstruktur von Subniveau I sind in Abbildung 6-9 veranschaulicht, in der ein selektiv angeregtes Emissionsspektrum bei $T = 1.5\text{ K}$ und $B = 12\text{ T}$ gezeigt ist. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das schon in Abbildung 6-8 dargestellte Spektrum bei $T = 20\text{ K}$ und $B = 0\text{ T}$ ebenfalls abgebildet.

Bei $T = 1.5\text{ K}$ und $B = 12\text{ T}$ stammt die Emission einzig aus dem magnetfeldgestörten Unterzustand I_B . Während der rein elektronische Übergang $I \rightarrow 0$ im Nullfeld nur schwache relative Intensität zeigt und die Emission durch HT-induzierte Vibrationssatelliten dominiert wird (siehe Abbildung 6-8), liegt nun eine deutlich andere Situation vor. Der elektronische Übergang $I_B \rightarrow 0$ bei 21442 cm^{-1} ist mit Abstand die intensivste Linie im Spektrum, außerdem kann eine stark veränderte Vibrationssatellitenstruktur beobachtet werden. Ein Vergleich mit der Emission der Unterzustände II/III bei $T = 20\text{ K}$

und $B = 0$ T zeigt, dass die Spektren bis auf eine Verschiebung von 19 cm^{-1} nahezu identisch sind. Alle als Franck-Condon-aktiv klassifizierten Vibrationssatelliten der Subniveaus II/III treten nun in der Emission von I_B auf. Die magnetfeldinduzierte Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit des elektronischen Prozesses $I \rightarrow 0$ ermöglicht folglich Franck-Condon-Aktivität, während der Einfluss von spin-vibronischer Kopplung vernachlässigbar wird. Einzig die intensivsten HT-Satelliten mit Energien von 344 und 441 cm^{-1} können selbst bei $B = 12$ T noch beobachtet werden.

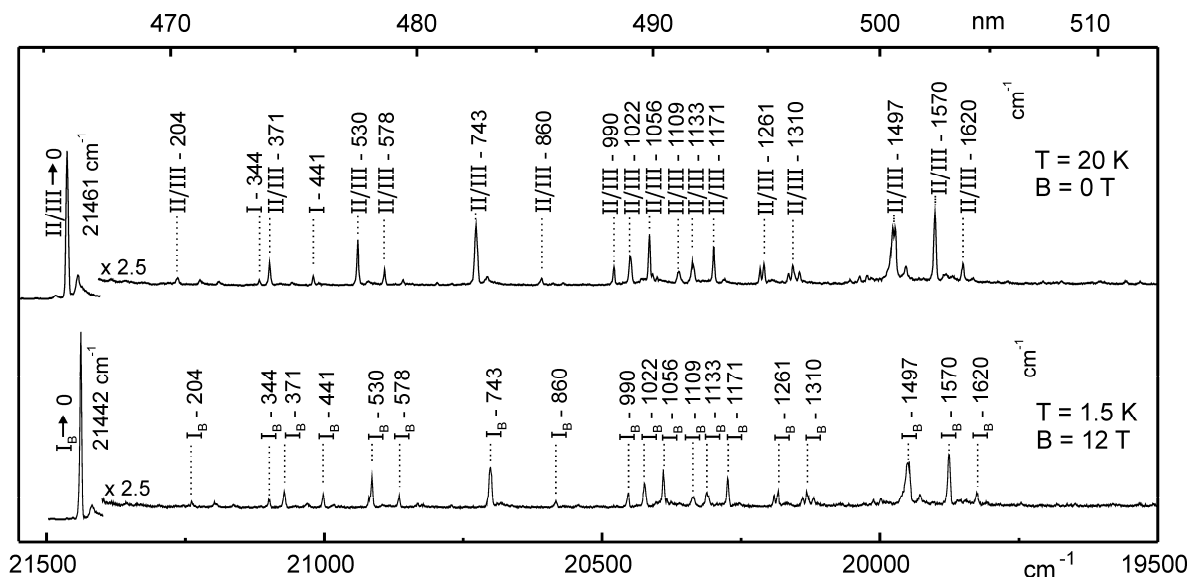


Abbildung 6-9: Lagenselektive Emissionsspektren von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 1.5\text{ K}$ und $B = 12\text{ T}$ sowie bei $T = 20\text{ K}$ und $B = 0\text{ T}$. Die Probe wurde in den (magnetfeld-gestörten) Vibrationssatelliten $0 \rightarrow \text{II/III}_{(B)} + 706\text{ cm}^{-1}$ angeregt. In den gekennzeichneten Bereichen wurden die Spektren um den Faktor 2.5 vergrößert.

Die durch das Magnetfeld induzierte Veränderung der radiativen Desaktivierungsmechanismen ist verantwortlich für das in Kapitel 6.2.2.2 beschriebene Abweichen von der B^2 -Abhängigkeit der Desaktivierungsrate von Unterzustand I, da eine entsprechende Abhängigkeit über den gesamten betrachteten Magnetfeldbereich einen identischen Zusammenhang zwischen der Erlaubtheit des rein elektronischen Überganges und der gemessenen Gesamtdesaktivierungsrate bzw. Abklingdauer voraussetzt.

6.2.2.5 T_1 -Anregungsspektrum

Während die im vorangehenden Kapitel vorgestellten lagenselektiven Emissionsspektren Informationen über Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes liefern, ermöglicht die Durchstimmung der Anregungsenergie bei fester Detektionsenergie eine Untersuchung der vibronischen Eigenschaften der T_1 -Unterzustände. Abbildung 6-10 zeigt das lagenselektive Anregungsspektrum von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 4.2\text{ K}$ im Bereich des niedrigsten Triplett-Zustandes T_1 .

Das Spektrum wurde aus mehreren Teilspektren zusammengefügt, außerdem wurde keine Intensitätskorrektur vorgenommen, weshalb die Intensitäten der Banden nur bedingt vergleichbar sind. Der relativ stark erlaubte rein elektronische Übergang $0 \rightarrow \text{II/III}$ stellt die mit Abstand intensivste Linie dar, der weitgehend verbotene elektronische Übergang in den tiefsten T_1 -Unterzustand I kann nicht (bzw. wie in Abbildung 6-3 gezeigt nur sehr schwach) beobachtet werden. Die Mehrzahl der auftretenden Vibrationssatelliten kann folglich Moden der Zustände II/III zugeordnet werden.

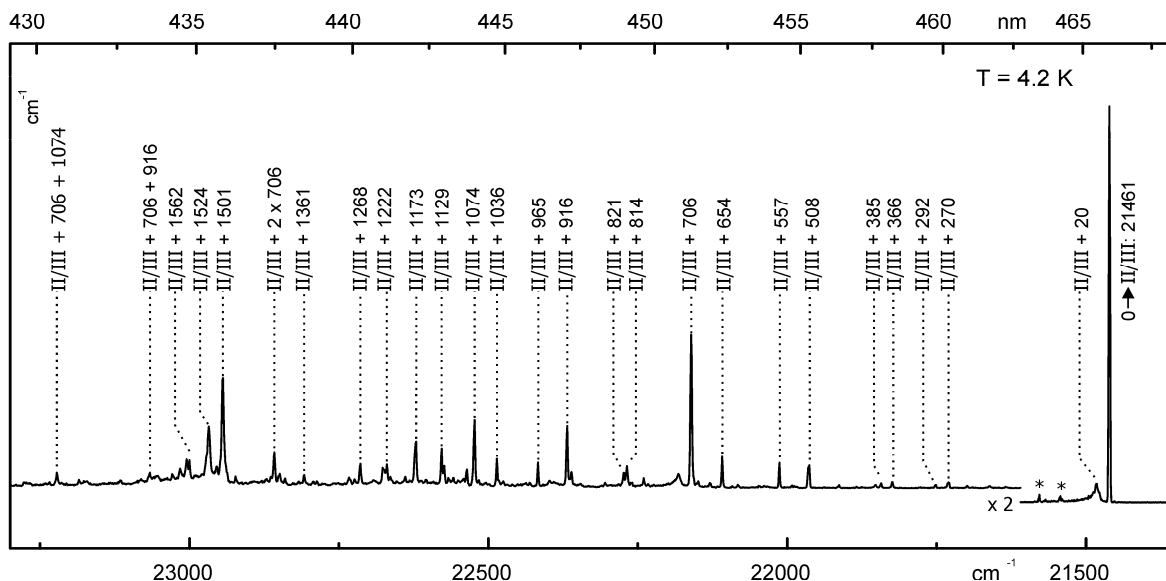


Abbildung 6-10: Anregungsspektrum im Bereich des T_1 -Zustandes von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan bei $T = 4.2$ K. Detektion der Emission am Vibrationssatelliten $I \rightarrow 0 + 441 \text{ cm}^{-1}$. Im gekennzeichneten Bereich wurde das Spektrum um den Faktor 2 vergrößert. Die Sterne (*) kennzeichnen Beiträge anderer Einbaulagen. Das Spektrum ist nicht bezüglich des wellenlängenabhängigen Intensitätsprofils der verwendeten Laserfarbstoffe C102 und C120 korrigiert.

Der gezeigte energetische Bereich wird von Fundamentalschwingungen dominiert, es können außerdem einige Kombinationen beobachtet werden. Die intensivsten Fundamentalmodes mit Schwingungsenergien von 706 und 1501 cm^{-1} (nicht gezeigt) können durch das Auftreten einer Progression zweifelsfrei als Franck-Condon-aktiv klassifiziert werden. Die als sehr schwach anzunehmenden zweiten Progressionsglieder der anderen Fundamentalschwingungen werden höchstwahrscheinlich vom spektralen Untergrund überdeckt. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass im Anregungsspektrum auch vibronisch induzierte Moden auftreten.^{345,359,389} Die intensivsten in der Emission des Zustandes I gefundenen Herzberg-Teller-induzierten Moden besitzen Schwingungsenergien im Bereich zwischen 300 und 600 cm^{-1} (siehe Abbildung 6-8). Mehrere in Anregung auftretende schwache Vibrationssatelliten im entsprechenden Energiebereich, die kein Gegenstück in der Emission der Zustände II/III aufweisen (siehe Kapitel 6.2.2.4), sind mögliche Kandidaten für HT-Aktivität. Da mit den vorliegenden

experimentellen Daten allerdings kein definitiver Nachweis für HT-Aktivität in der direkten Anregung des T_1 gegeben werden kann, wurden die entsprechenden Moden in Abbildung 6-10 FC-aktiven Schwingungen der Unterzustände II/III zugeordnet.

Für rigide organische Moleküle^{83,390,391} und Übergangsmetallkomplexe mit emittierenden Triplett-Zuständen von weitgehend ligandenzentriertem Charakter³⁹² kann oftmals eine Spiegelsymmetrie der hochaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren beobachtet werden. Die entsprechenden Vibrationsmoden des angeregten Zustandes sind also ähnlich zu denen des Grundzustandes. Für Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan gelingt eine Korrelation von Schwingungsmoden der Prozesse II/III \rightarrow 0 und 0 \rightarrow II/III im Bereich nieder- und mittlereenergetischer Schwingungen. So kann die in Emission beobachtete intensive FC-aktive Mode mit einer Energie von 743 cm^{-1} der ausgeprägten in Anregung auftretenden FC-Mode mit einer Energie von 706 cm^{-1} zugeordnet werden. Weitere Paare in Emission/Anregung sind die Moden bei 578/557, 530/508 und 371/366 cm^{-1} . Die Rotverschiebung der Energien der in Anregung auftretenden Moden deutet auf schwächere Bindungen und eine Verringerung der Kraftkonstanten in den angeregten T_1 -Unterzuständen II/III verglichen mit dem Grundzustand hin, was als Konsequenz der Besetzung eines antibindenden π^* -Orbitals im Zuge des elektronischen Überganges interpretiert werden kann.

Für die höherenergetischen Intra-Ligand-Vibrationsmoden gelingt eine entsprechende, auf einer Zuordnung von Schwingungsenergien und einem qualitativen Intensitätsvergleich basierende Korrelation hingegen nicht. Für organische Aromaten wurde das Fehlen einer Spiegelsymmetrie zwischen Emission und Anregung/Absorption auf vibronische Kopplungen,^{393,394} Fermi-Resonanz-Effekte³⁹⁵ oder stark veränderte Normalkoordinaten und entsprechend modifizierte Potentialkurven im angeregten Zustand (Duschinsky-Rotationen)^{396,397} zurückgeführt. Im vorliegenden Fall könnte die fehlende Spiegelsymmetrie aus der Tatsache resultieren, dass elektronische Anregung – trotz des weitgehend ligandenzentrierten Charakters des T_1 -Zustandes – zu einem signifikanten Ladungstransfer innerhalb des chromophoren Liganden führt. DFT-Rechnungen von Pt(II)-Komplexen mit (ppy)-Liganden zeigen, dass der Phenylring des Liganden signifikant zum HOMO beiträgt, während das LUMO hauptsächlich auf dem Pyridinring lokalisiert ist.^{254,314,398} Folglich kann eine deutlich unterschiedliche Ladungsdichteverteilung in S_0 und T_1 angenommen werden, wodurch eine Korrelation von Vibrationsmoden der beiden Zustände nicht mehr möglich ist.

6.2.3 Matrixeinflüsse

Photophysik bei Raumtemperatur

Die Emissionsmaxima von Pt(4,6-dFppy)(acac) in den Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und THF sowie im Polymer PMMA liegen nahezu bei identischen Wellenlängen, allerdings finden sich bezüglich der Emissionsabklingdauern und Quantenausbeuten deutliche Unterschiede (siehe Tabelle 6-1). In CH₂Cl₂ und THF weist der Komplex trotz sorgfältiger Sauerstoffbefreiung nur eine sehr geringe Quantenausbeute von $\phi_{PL} = 0.02$ auf, die Emission klingt mit $\tau_{em} = 250$ ns außerdem sehr schnell ab. Bei der eingesetzten Konzentration von $\approx 10^{-5}$ mol/L sind Self-Quenching-Effekte vernachlässigbar,²⁶⁴ stattdessen kann die beobachtete Emissionslöschung vermutlich der thermischen Besetzung eines metallzentrierten dd*-Zustandes zugeschrieben werden, der relativ nahe über dem hochenergetischen T₁ liegt und eine sehr hohe nichtradiative Desaktivierungsrate in den Grundzustand aufweist^{238,314} (siehe auch Kapitel 3.6.1). Dies spiegelt sich in den sehr hohen experimentell ermittelten nichtradiativen Desaktivierungsraten bei Raumtemperatur in Lösung wider.

In PMMA ist die Emissionsquantenausbeute mit $\phi_{PL} = 0.5$ hingegen deutlich höher und die entsprechende Abklingdauer mit $\tau_{em} = 5.3$ μ s länger. Ein Vergleich der gemittelten radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsraten in Tabelle 6-1 zeigt, dass sich die radiativen Raten in den verschiedenen Lösungsmitteln/Matrizen kaum unterscheiden, während die nichtradiative Rate in PMMA um nahezu zwei Größenordnungen geringer ist als in CH₂Cl₂ und THF. Die Eigenschaften des T₁-Zustandes werden beim Übergang von flüssiger Lösung zu einer Polymermatrix folglich kaum beeinflusst, die Einflüsse auf den tiefsten ³dd*-Zustand können hingegen als signifikant angenommen werden. Aus den experimentellen Daten kann geschlossen werden, dass die Aktivierungsenergie zur Besetzung dieses Zustandes in PMMA vermutlich deutlich höher ist als in Lösung. Wie in Kapitel 3.6.1 geschildert wurde, weisen Komplexe in dd*-Zuständen aufgrund der Besetzung eines antibindenden Orbitals im Allgemeinen längere Bindungsabstände und veränderte Bindungswinkel auf als im jeweiligen T₁-Zustand. Quantenmechanische Rechnungen gehen bei der Bildung des löschenden dd*-Zustand in Pt(4,6-dFppy)(acac) sogar vom Brechen einer Pt-O-Bindung und der Ausbildung einer trigonal-planar koordinierten Spezies aus.²³⁸ Es kann angenommen werden, dass für die notwendige starke Geometrieänderung der Komplexstruktur in Lösung ein relativ geringer Energiebetrag notwendig ist, während die rigide Polymermatrix entsprechende Verzerrungen effektiv verhindert, was zu einer deutlichen Erhöhung der Aktivierungsenergie führt. Ähnliche Modelle wurden vorgeschlagen, um die deutlich höheren Emissionsquantenausbeuten von Ru(II)-Polypyridin-Komplexen in Polymermatrizen³⁹⁹ und anderen rigiden Medien wie Oxalatnetzwerken,⁴⁰⁰ Zeoliten⁴⁰¹ und Gläsern⁴⁰² im Vergleich zu flüssigen Lösungen zu rationalisieren.

Elektronische Eigenschaften des T_1

Wie bereits gezeigt wurde, bildet Pt(4,6-dFppy)(acac) in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix neben der als Lage A bezeichneten und in Kapitel 6.2.2 detailliert untersuchten Haupteinbaulage weitere relativ intensive Einbaulagen bei höherer Energie,³⁷³ die im Folgenden als Lage B und Lage C bezeichnet werden. Des Weiteren konnten auch in einer CH₂Cl₂-Matrix hochaufgelöste Spektren erhalten werden. In THF und PMMA ist die Emission auch bei kryogenen Temperaturen stark inhomogen verbreitert. Die Eigenschaften des emittierenden Triplett wurden in diesen Fällen durch eine Anpassung von Gleichung (6.1) an die temperaturabhängige thermalisierte Emissionsabklingdauer bestimmt.^u In Tabelle 6-2 sind für die erwähnten Fälle die T_1 -Nullfeldaufspaltung und die individuellen Abklingdauern der Subniveaus zusammengefasst. Die für Lage A in *n*-Oktan oben beschriebene energetische quasi-Entartung der Subniveaus II und III wurde auch für die anderen Einbaulagen in dieser Shpol'skii-Matrix sowie für die einzig intensive Lage in CH₂Cl₂ gefunden. Im Falle der Breitbandemission in THF und PMMA wurde ebenfalls ein entsprechendes Nullfeldaufspaltungsmuster angenommen.

Tabelle 6-2: Photophysikalische Daten des emittierenden Triplett-Zustandes von Pt(4,6-dFppy)(acac) in verschiedenen Tieftemperaturmatrizen. Die Eigenschaften der diskreten Einbaulagen in *n*-Oktan und CH₂Cl₂ wurden durch lagenselektive Spektroskopie bestimmt, im Falle der in THF und PMMA auftretenden Breitbandemission wurden alle Parameter aus einer Anpassung von Gleichung (6.1) an die Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer erhalten.

Substanz	Pt(4,6-dFppy)(acac)					
	<i>n</i> -Oktan			CH ₂ Cl ₂	THF	PMMA
	Lage A	Lage B	Lage C			
0-0-Übergang I ↔ 0 [cm ⁻¹]	21453	21574	21612	21858	*	*
$\Delta E_{II/III-I}$ [cm ⁻¹]	8.3	7.9	8.6	9.1	8.6	8.4
τ_I [μs]	85.0	**	**	84.3	88.9	86.0
$\tau_{II/III}$ [μs]	2.6	**	**	2.7	2.8	3.0

* Nicht bestimmbar, da Breitbandemission.

** Nicht bestimmt.

Ein Vergleich der Nullfeldaufspaltungen zeigt, dass sie sich nur unwesentlich unterscheiden, auch die individuellen Abklingdauern der Subniveaus II/III und I sind nahezu invariant gegenüber der jeweiligen Matrix. Dieses Verhalten kann durch den hauptsächlich

^u Bis auf Spin-Gitter-Relaxationseffekte bei tiefsten Temperaturen waren sämtliche Abklingkurven monoexponentiell.

ligandenzentrierten Charakter des T_1 -Zustandes und die bekannte, nur schwach ausgeprägte Abhängigkeit derartiger Zustände von der jeweiligen Matrixumgebung interpretiert werden.^{219,337,356,357} Für Pt(4,6-dFppy)(acac) liegt aufgrund der deutlich geringeren Beteiligung der Zentralmetall-d-Orbitale am emittierenden Zustand also eine deutlich andere Situation vor als für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) (siehe Kapitel 5.4 und 5.5). Die entsprechenden Unterschiede werden in Kapitel 6.2.4 gegenüberstellend diskutiert.

Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 6-11 zeigt eine Gegenüberstellung lagenselektiver Emissionsspektren von Pt(4,6-dFppy)(acac) bei $T = 4.2$ K. Neben den Spektren der Lage B in *n*-Oktan und der Haupteinbaulage in CH₂Cl₂ ist auch das bereits in Abbildung 6-8 gezeigte Emissionsspektrum der Haupteinbaulage A in *n*-Oktan dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Spektren relativ zum jeweiligen elektronischen Übergang II/III \rightarrow 0 (siehe Tabelle 6-2) gegeneinander verschoben.

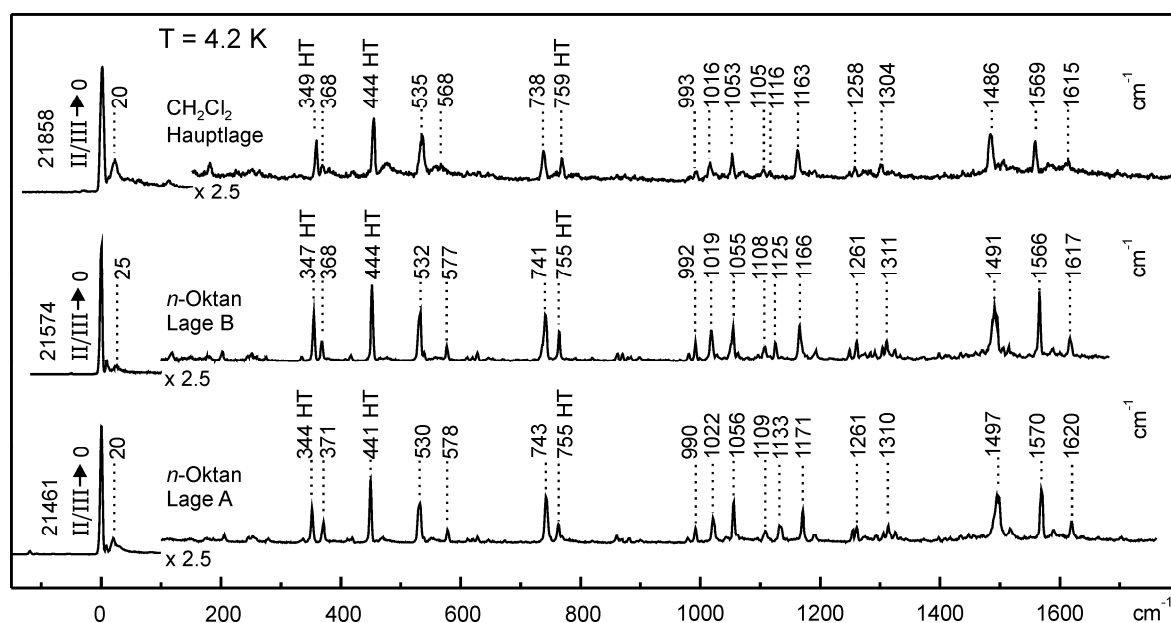


Abbildung 6-11: Vergleich der Emissionsspektren der Lagen A (Haupteinbaulage) und B von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan und der Haupteinbaulage in CH₂Cl₂ bei $T = 4.2$ K. Der jeweilige elektronische 0-0-Übergang II/III \rightarrow 0 stellt den Nullpunkt der Ordinate dar. Die Vibrationssatelliten stammen hauptsächlich von Franck-Condon-aktiven Moden in der Emission der Subniveaus II/III, die Satelliten Herzberg-Teller-aktiver Moden in der Emission von Subniveau I sind mit HT gekennzeichnet. Die Spektren wurden in den angegebenen Bereichen um den Faktor 2.5 vergrößert.

Die Emissionsspektren ähneln sich bezüglich ihrer Struktur und auch bezüglich der relativen Intensitäten und Energien der auftretenden Vibrationssatelliten. Sowohl die Satelliten der Herzberg-Teller-induzierten Moden in der Emission von Subniveau I (in Abbildung 6-11 mit HT gekennzeichnet) als auch die der Franck-Condon-aktiven Moden

in der Emission der Unterzustände II/III können in allen Spektren korreliert werden, die entsprechenden Vibrationsenergien stehen in nahezu allen Fällen in guter Übereinstimmung. Eine weitgehende Invarianz der Vibrationsenergien des elektronischen Grundzustandes wurde bereits für andere Pt(II)-Komplexe³⁵⁹ und aromatische Moleküle³⁴⁵ in verschiedenen Einbaulagen inerte *n*-Alkan Shpol'skii-Matrizen beobachtet. Interessanterweise treten die deutlichsten (wenn auch nach wie vor geringen) Abweichungen nicht bei den niederenergetischen Metall-Ligand-Moden, sondern im Bereich der hochenergetischen Intra-Ligand-Schwingungen auf. Die Einflüsse der jeweiligen Matrixkäfige auf die Zentralmetall-d-Orbitale können somit als gering angenommen werden, die Änderungen der Kraftkonstanten mancher IL-Vibrationen sind höchstwahrscheinlich auf gewisse sterische und/oder elektronische Wechselwirkungen der Matrixumgebung mit dem π -System der Liganden zurückzuführen.

Bei Betrachtung der an die jeweiligen rein elektronischen und vibronischen Übergänge ankoppelnden Phononenseitenbanden können ebenfalls keine gravierenden Unterschiede in den drei gezeigten Emissionsspektren beobachtet werden. Die Intensitäten der Phononenseitenbanden sind in der CH₂Cl₂-Matrix geringfügig höher, allerdings führt selbst Temperaturerhöhung auf T = 10 K zu keiner deutlichen Intensitätserhöhung auf Kosten der Null-Phononen-Linien (nicht gezeigt). Somit kann für Pt(4,6-dFppy)(acac) in einer polaren CH₂Cl₂-Matrix eine nur unwesentlich stärkere Elektron-Phonon-Kopplung angenommen werden als im Falle des entsprechenden *n*-Oktan Shpol'skii-Systems.

6.2.4 Vergleich mit Ir(4,6-dFppy)₂(acac)

Elektronische Eigenschaften und Orbitalnatur des T₁

Abbildung 6-12 zeigt das Energieniveaudiagramm der Haupteinbaulage von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan. Aus Gründen der Vergleichbarkeit ist das bereits in Abbildung 5-13 gezeigte Energieniveaudiagramm der Haupteinbaulage von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂ ebenfalls abgebildet.

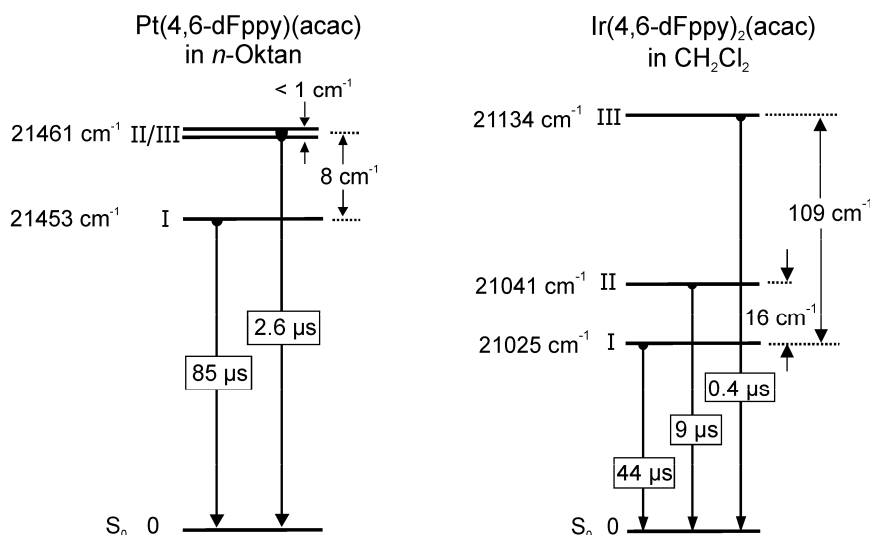


Abbildung 6-12: Energieniveaudiagramme der T_1 -Zustände der Haupteinbaulagen von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan und von Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂.

Laut dem in Abbildung 3-3 vorgestellten empirischen Einordnungsschema, das die Größe der Gesamtnullfeldaufspaltung mit der Orbitalnatur des emittierenden Zustandes und der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz korreliert, handelt es sich beim T_1 von Pt(4,6-dFppy)(acac) um einen weitgehend ligandenzentrierten Triplett mit relativ geringen MLCT-Anteilen. Dies spiegelt sich auch in den relativ langen individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus wider, nach Gleichung (6.1) ergibt sich für $T = 300$ K ein berechneter Wert von $\tau_{therm}(300\text{ K}) = 7.6\text{ }\mu\text{s}$. Weitere Kennzeichen einer weitgehend ligandenzentrierten Emission sind das strukturierte Raumtemperaturemissionsspektrum (siehe Abbildung 6-2) sowie die in Kapitel 6.2.3 beschriebene weitgehende Invarianz der T_1 -Eigenschaften gegenüber Matrixeinflüssen. Ir(4,6-dFppy)₂(acac) zeigt hingegen eine um mehr als eine Größenordnung höhere Nullfeldaufspaltung, kürzere individuelle Abklingdauern der Subniveaus mit einem extrapolierten Wert von $\tau_{therm}(300\text{ K}) = 1.8\text{ }\mu\text{s}$, eine unstrukturiertere Raumtemperaturemission und eine stark ausgeprägte Abhängigkeit der T_1 -Eigenschaften von der unmittelbaren Matrixumgebung. Der T_1 -Zustand konnte in Kapitel 5.6 folglich als nahezu „reiner“ MLCT-Zustand klassifiziert werden.

Aufgrund des weitgehend ligandenzentrierten T_1 von Pt(4,6-dFppy)(acac) kann die Spin-Bahn-Kopplung in diesem Fall vereinfachend durch den in Kapitel 4.4 vorgestellten und als „indirekte“ Kopplung bezeichneten zweistufigen Mechanismus aus SOC und Konfigurationswechselwirkung beschrieben werden. Für den MLCT-Emitter Ir(4,6-dFppy)₂(acac) ist direkte Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden ^{1,3}MLCT-Zuständen hingegen ausreichend effektiv (siehe Kapitel 4.3), wodurch auf den „Umweg“ über Konfigurationswechselwirkung verzichtet werden kann.

Da beide Komplexe identische Liganden besitzen und die SOC-Konstanten der Ionen Pt(II) und Ir(III) vergleichbar groß sind,^{176,178} kann außerdem das in Kapitel 4.6 vorgestellte und die Abhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz von der

Koordinationsgeometrie eines Komplexes beschreibende einfache Modell für eine Rationalisierung der unterschiedlichen SOC-Effizienzen in beiden Komplexen herangezogen werden. Im oktaedrisch koordinierten $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ sind die besetzten d-Orbitale des Zentralmetallions aufgrund der niedrigen Symmetrie des Moleküls nicht entartet, sondern um einen geringen energetischen Betrag aufgespalten. Die aus verschiedenen d-Orbitalen resultierenden MLCT-Zustände liegen folglich bei ähnlicher Energie, wodurch kleine Energienenner in den Gleichungen (4.28) und (4.29) bedingt werden, die zu hohen radiativen Raten der T_1 -Subniveaus und einer großen Nullfeldaufspaltung führen. Im quadratisch-planar koordinierten $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ können hingegen deutlich größere Aufspaltungen zwischen den besetzten d-Orbitalen angenommen werden (siehe Abbildung 4-5), was zu höheren Energiedifferenzen der resultierenden MLCT-Zustände, größeren Energienennern in den entsprechenden Gleichungen und letztlich zu aufgrund ineffizienterer SOC geringeren radiativen Raten und einer kleineren Nullfeldaufspaltung als im Falle von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ führt.

Das in Abbildung 4-5 gezeigte Orbitalschema erlaubt des Weiteren eine Erklärung der Tatsache, dass die Emission von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ bei 300 K in Lösung durch thermische Besetzung eines dd^* -Zustandes stark gelöscht ist, während dies bei $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ nicht der Fall ist. Da die Aufspaltung zwischen dem höchsten besetzten d- und dem niedrigsten unbesetzten d^* -Orbital im Falle gleicher Ligandenfeldstärke in Komplexen mit dreifach positiv geladenen Zentralionen wie Ir(III) etwa 30 % größer ist als in solchen mit zweifach positiv geladenen Zentralionen wie Pt(II) ,^{176,177} ist die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten LC- bzw. MLCT-Triplett und dem niedrigsten $^3\text{LF-}(^3dd^*)$ Zustand unter der Annahme identischer Energien der π - und π^* -Orbitale in ersterem Fall größer. Dies resultiert in einer höheren Aktivierungsenergie für die Besetzung des tiefsten $^3dd^*$ -Zustandes in Ir(III) -Komplexen verglichen mit entsprechenden Pt(II) -Komplexen. Für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in Lösung kann mit Verweis auf die Ausführungen in Referenz 53 eine Aktivierungsenergie von mindestens 4000 cm^{-1} angenommen werden, für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in flüssiger Lösung dürfte sie hingegen unter 2000 cm^{-1} liegen. Eine ausführlichere Analyse der Aktivierungsenergien löschender Zustände in Übergangsmetallkomplexen findet sich in Referenz 403.

Vibrationssatellitenstrukturen in Emission und Elektron-Phonon-Kopplung

Die Vibrationssatellitenstruktur in der Emission des langlebigen T_1 -Unterzustandes I von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan konnte in Kapitel 6.2.2.4 als vorwiegend Herzberg-Teller-induziert klassifiziert werden, während die intensivsten Vibrationssatelliten in der Emission der kurzlebigen Subniveaus II/III Franck-Condon-aktiven Moden zugeordnet wurden. Im Falle von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 konnte nur die Vibrationssatellitenstruktur des tiefsten Subniveaus I untersucht werden (siehe Kapitel 5.4), ein Beweis der vermuteten Franck-Condon-Aktivität der auftretenden Vibrationsmoden konnte aufgrund

vermutlich zu schwacher Intensitäten der zweiten Progressionsglieder allerdings nicht erbracht werden.

Im Bereich der niederenergetischen Schwingungen mit signifikantem Metall-Ligand-Charakter ($< 600 \text{ cm}^{-1}$) treten in der Emission von Subniveau I von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 weitaus mehr Moden auf als in der Emission der Zustände II/III von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$. Die höhere Anzahl an Metall-Ligand-Grundzustandsschwingungen im Ir(III)-Komplex kann durch die deutlich höhere Metallbeteiligung am emittierenden Zustand erklärt werden (siehe oben).³⁵⁴ Die Energien der als FC-aktiv klassifizierten hochenergetischen Intra-Ligand-Moden in der Emission der Zustände II/III von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan und CH_2Cl_2 werden in Tabelle 6-3 denen in der Emission des Zustandes I von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 gegenübergestellt. In Fällen, in denen die jeweiligen Schwingungsenergien um mehr als 5 cm^{-1} voneinander abweichen, kann die gegebene Zuordnung durch das auftretende Vibrationsmuster begründet werden.

Die Energien der aufgeführten Intra-Ligand-Moden stimmen relativ gut überein, was eine Zuordnung der entsprechenden Grundzustandsvibrationen in $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ als Franck-Condon-aktiv bestätigt. Das Verschwinden der zweiten Progressionsglieder sämtlicher FC-Schwingungen im spektralen Untergrund legt nahe, dass die Huang-Rhys-Parameter S dieser Moden kleiner als 0.1 sind, während für die entsprechenden Moden im Falle von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan Werte von $S \approx 0.2$ gefunden wurden (siehe Kapitel 6.2.2.4). Beide Werte sind charakteristisch für kleine Geometrieänderungen im angeregten Zustand der betrachteten Moleküle, relativ gesehen unterscheiden sie sich aber deutlich.

Tabelle 6-3: Gegenüberstellung der Energien (in cm^{-1}) Franck-Condon-aktiver Vibrationsmoden in den Emissionsspektren der Haupteinbaulagen von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 , $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan.

$\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2	$\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in CH_2Cl_2	$\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan
528	535	530
568	568	578
737	739	743
849	860	860
996	994	990
1046	1054	1056
1170	1165	1171
1301	1304	1310
1487	1488	1497
1564	1563	1570

Das scheinbar widersprüchliche Ergebnis kleinerer Huang-Rhys-Parameter in der Emission des MLCT-Emitters $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ verglichen mit $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ mit einem weitgehend ligandenzentrierten T_1 -Zustand kann durch die in ersterem Fall stärkere Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktionen begründet werden. Als Konsequenz ist die Ladungsdichteverchiebung pro Ligand und pro Bindung bei einem MLCT-Übergang weniger ausgeprägt als bei einem entsprechenden LC-Übergang, wodurch geringere Verschiebungen der Potentialkurven zwischen Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand entlang der entsprechenden Molekül-Normalkoordinate (d.h. kleinere ΔQ -Werte) und kleinere Huang-Rhys-Parameter resultieren.^{75,167,354} In Abbildung 6-13a sind die unterschiedlichen Verschiebungen der jeweiligen Potentialkurven von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ entlang einer Normalkoordinate des Moleküls schematisch dargestellt.

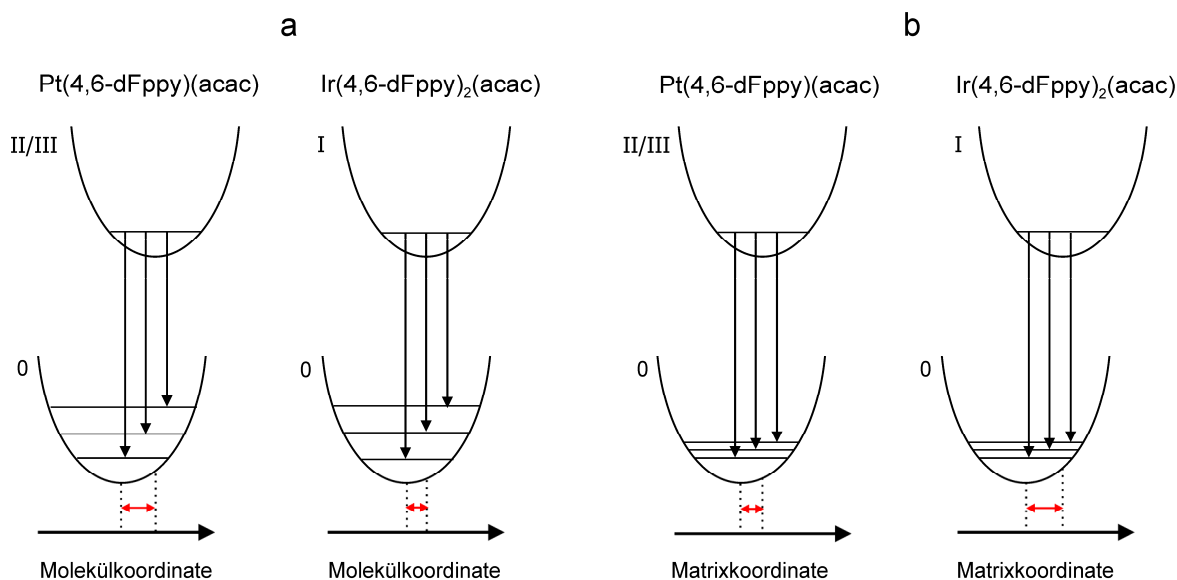


Abbildung 6-13: Schematische Darstellung der Verschiebungen der Potentialkurven der T_1 -Unterzustände II/III von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und I von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ entlang einer Normalkoordinate des Moleküls (a) und einer Matrixkoordinate zur Beschreibung der Phononenzustände (b) gegenüber der Potentialkurve des jeweiligen elektronischen Grundzustandes.

Während die geometrischen Verzerrungen nach elektronischer Anregung für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 im Hinblick auf die Vibrationsmoden des Komplexes kleiner sind als für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in n -Oktan, kann im Falle der Wechselwirkung mit niederenergetischen Vibrationen des Matrixkäfigs (Phononen) ein umgekehrter Zusammenhang beobachtet werden. Aufgrund des hohen Charge-Transfer-Charakters des elektronischen Übergangs im Ir(III)-Komplex (und aufgrund eines vermutlich hohen Dipolmoments) ist die Wechselwirkung mit der nächsten Umgebung der polaren CH_2Cl_2 -Matrix signifikant, was in relativ starker Elektron-Phonon-Kopplung resultiert. Die Verschiebungen der entsprechenden Potentialkurven entlang einer Matrixkoordinate sind also deutlich ausge-

prägt und die Huang-Rhys-Parameter der entsprechenden Phononenmoden relativ groß. Eine Überlagerung der Beiträge verschiedener Phononen führt wie in Abbildung 5-14 gezeigt zu bereits bei 1.7 K relativ intensiven Phononenseitenbanden (d.h. einem relativ kleinen Debye-Waller-Faktor) und einer weiteren deutlichen Intensitätszunahme bei Temperaturerhöhung.

Für Pt(4,6-dFppy)(acac) wird beim elektronischen Übergang hingegen weit weniger Gesamtladungsdichte umverteilt und es treten nur sehr geringe elektronische Wechselwirkungen mit der nächsten Umgebung auf. Dies gilt sowohl in der inerten *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix (siehe Abbildung 6-8), als auch in nahezu gleichem Ausmaß in polykristallinem und polarem CH₂Cl₂ (siehe Abbildung 6-11). In beiden Fällen weisen die Phononenseitenbanden bei Heliumtemperatur nur sehr geringe Intensität auf (d.h. der Debye-Waller-Faktor ist relativ nahe an seinem Maximalwert von 1), auch bei Temperaturerhöhung dominieren Null-Phononen-Linien die Emission. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist für Pt(4,6-dFppy)(acac) in CH₂Cl₂ also nur unwesentlich stärker als in *n*-Oktan und deutlich schwächer als für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂. Die unterschiedlichen Verschiebungen der entsprechenden Potentialkurven entlang einer Matrixkoordinate zur Beschreibung der Phononenzustände sind in Abbildung 6-13b schematisch dargestellt.

Es muss angemerkt werden, dass sich die gegebenen Quantifizierungen immer auf Vergleiche der beiden untersuchten Komplexe beziehen. Im Vergleich zu anderen Systemen ist selbst die Elektron-Phonon-Kopplung für Ir(4,6-dFppy)₂(acac) in CH₂Cl₂ relativ schwach. Im Falle starker Elektron-Phonon-Kopplung wären selbst bei tiefsten Temperaturen keine Null-Phononen-Linien zu beobachten und die Emission würde von Phononenseitenbanden dominiert.^{210,360}

6.3 Pt(ppy)(acac)

Der grün emittierende Komplex Pt(ppy)(acac) wurde ebenfalls erstmals in der Arbeitsgruppe von Thompson synthetisiert³¹⁴ und in mehreren Arbeiten in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur spektroskopisch untersucht.^{173,314,404,405} DFT-Rechnungen beschreiben den emittierenden Triplett-Zustand als hauptsächlich ligandenzentriert mit MLCT-Anteilen.^{254,314,398}

Pt(ppy)(acac) wurde erfolgreich als Sensor für Singulett-Sauerstoff eingesetzt²⁵⁴ und durch SHG- (*Second Harmonic Generation*-) Experimente in elektrischen Feldern als attraktives Material für NLO- (*nicht-lineare Optik*-) Anwendungen charakterisiert.³⁹⁸ Als OLED-Emitter fand der Komplex allerdings bisher wenig Beachtung, da Pt(ppy)(acac) aufgrund der verglichen mit Pt(4,6-dFppy)(acac) geringeren Emissionsenergie weder für blau (nur

Monomeremission) noch für weiß (Monomer- und Aggregatemission) emittierende OLEDs geeignet ist.

6.3.1 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 6-14 zeigt das Emissions- und Anregungsspektrum von Pt(ppy)(acac) in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 300$ K.

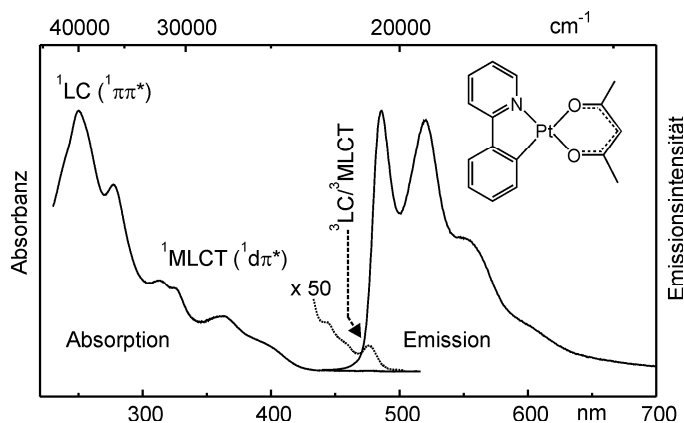


Abbildung 6-14: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pt(ppy)(acac) bei $T = 300$ K in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Das Absorptionsspektrum ist im Bereich schwacher Absorbanz um den Faktor 50 vergrößert.

Sowohl Absorption als auch Emission zeigen eine mit Pt(4,6-dFppy)(acac) vergleichbare Struktur (siehe Abbildung 6-2). In Analogie können die hochenergetischen Absorptionsbanden unter etwa 350 nm (28570 cm^{-1}) Übergängen in ^1LC - ($^1\pi\pi^*$ -) Zustände des chromophoren (ppy)-Liganden zugeordnet werden, während Banden zwischen etwa 350 und 430 nm (23260 cm^{-1}) signifikanten $^1\text{MLCT}$ -Charakter aufweisen. Die ^1LC -Banden in Pt(ppy)(acac) sind verglichen mit denen von Pt(4,6-dFppy)(acac) deutlich rotverschoben, die $^1\text{MLCT}$ -Banden liegen in beiden Komplexen hingegen bei nahezu gleicher Energie. Eine Vergrößerung im Bereich schwacher Absorbanz lässt die Absorptionen des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 erkennen, der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ liegt bei 475 nm (21050 cm^{-1}).

Das dem elektronischen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ entsprechende hochenergetische Emissionsmaximum liegt bei 485 nm (20600 cm^{-1}) und ist somit gegenüber Pt(4,6-dFppy)(acac) um etwa 800 cm^{-1} rotverschoben. Die Stokes-Verschiebung des elektronischen Überganges beträgt etwa 450 cm^{-1} . Eine zweite intensive Emissionsbande mit einem Maximum bei 520 nm (19230 cm^{-1}) wird den überlappenden ersten Progressionsgliedern von Intra-Ligand-Schwingungsmoden zugeordnet. In sauerstoffbefreiter CH_2Cl_2 -Lösung beträgt die Emissionsquantenausbeute $\phi_{PL} = 0.20$, bei einer Abklingdauer von $\tau_{em} = 2.7 \text{ } \mu\text{s}$.

Analog zu Pt(4,6-dFppy)(acac) ändern sich die Emissionseigenschaften bei Verwendung von THF als Lösungsmittel gegenüber der Situation in CH₂Cl₂ kaum. Nach Dotierung des Komplexes in PMMA steigen hingegen sowohl Emissionsquantenausbeute als auch Abklingdauer deutlich an, es werden Werte von $\phi_{PL} = 0.60$ und $\tau_{em} = 7.4 \mu s$ gefunden. Dies kann wiederum mit einer Destabilisierung löschender metallzentrierter dd*-Zustände in der festen Polymermatrix begründet werden (siehe Kapitel 6.2.3).

In Tabelle 6-4 sind die Emissionseigenschaften von Pt(ppy)(acac) bei Raumtemperatur in den Lösungsmitteln CH₂Cl₂ und THF und im Polymer PMMA zusammengefasst. Die beobachteten Unterschiede der photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes verglichen mit denen von Pt(4,6-dFppy)(acac) werden in Kapitel 6.3.3 diskutiert.

Tabelle 6-4: Photophysikalische Daten der Emission von Pt(ppy)(acac) in CH₂Cl₂ und THF ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) und in einem PMMA-Film ($c \approx 1$ Gewichts-%) bei $T = 300$ K.

Substanz Lösungsmittel / Matrix	Pt(ppy)(acac)		
	CH ₂ Cl ₂	THF	PMMA
λ_{max} [nm]	485	485	482
τ_{em} [μs]	2.7	2.8	7.4
ϕ_{PL}	0.20	0.24	0.60
k_r [s^{-1}]	$7.4 \cdot 10^4$	$8.6 \cdot 10^4$	$8.1 \cdot 10^4$
k_{nr} [s^{-1}]	$3.0 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^5$	$5.4 \cdot 10^4$

6.3.2 Hochauflösende Spektroskopie in *n*-Oktan

Pt(ppy)(acac) ist sehr gut in unpolaren *n*-Alkanen löslich, im Shpol'skii-System Pt(ppy)(acac) / *n*-Oktan ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) liegen bei kryogenen Temperaturen zwei intensive Haupteinbaulagen vor. Aufgrund der nur schwach ausgeprägten Abhängigkeit der T₁-Eigenschaften von Umgebungseinflüssen werden im Folgenden nur die Untersuchungen der niederenergetischeren Haupteinbaulage beschrieben.

6.3.2.1 Elektronische Ursprünge

In Abbildung 6-15 sind lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren von Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan im Bereich der elektronischen Ursprünge bei verschiedenen Temperaturen gezeigt.

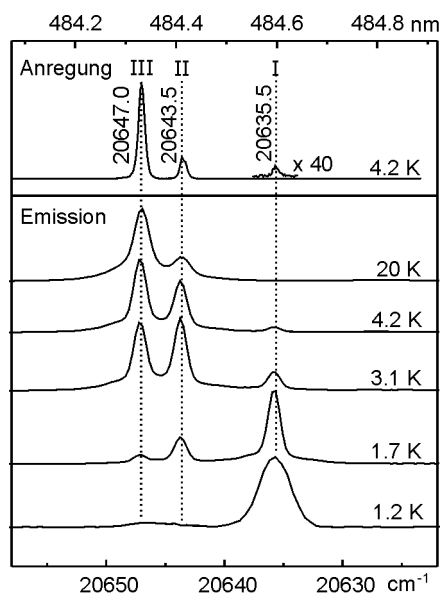


Abbildung 6-15: Lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(ppy)(acac) in n -Oktan bei den angegebenen Temperaturen. Detektion des Anregungsspektrums bei $I \rightarrow 0 + 441 \text{ cm}^{-1}$, Aufnahme der Emissionsspektren nach Anregung bei $0 \rightarrow \text{III} + 729 \text{ cm}^{-1}$. Das Anregungsspektrum ist im angegebenen Bereich um den Faktor 40 vergrößert.

In den Spektren können drei Banden beobachtet werden, die in Anregung und Emission resonant sind und den elektronischen 0-0-Übergängen zwischen den Subniveaus des emittierenden T_1 -Zustandes und dem Singulett-Grundzustand zugeordnet werden. Der bei 20635.5 cm^{-1} liegende Ursprung I ist in Anregung nur mit sehr geringer Intensität zu beobachten, während die Ursprünge II (20643.5 cm^{-1}) und III (20647.0 cm^{-1}) deutlich intensiver sind. Aus dem Verhältnis der integrierten Intensitäten der Anregungsbanden können die relativen Oszillatorstärken der rein elektronischen Übergänge zu $f(0 \rightarrow \text{III}) / f(0 \rightarrow \text{II}) / f(0 \rightarrow \text{I}) \approx 500 / 120 / 1$ bestimmt werden. Die geringe Erlaubtheit des elektronischen $I \leftrightarrow 0$ -Überganges spiegelt sich auch in Emission wider. Die entsprechende Bande $I \rightarrow 0$ kann nur bei tiefen Temperaturen deutlich beobachtet werden, nach thermischer Besetzung der höher liegenden Subniveaus II und III dominieren die Übergänge $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{III} \rightarrow 0$ das Spektrum. Bei $T = 20 \text{ K}$ entspricht das Verhältnis der Emissionsintensitäten dieser beiden elektronischen Übergänge etwa dem im Anregungsspektrum beobachteten, was auf vergleichbare radiative und nichtradiative Desaktivierungsmechanismen der Unterzustände II und III hindeutet.

Im Gegensatz zur Situation bei $\text{Pt(4,6-dFppy)(acac)}$ in n -Oktan (siehe Abbildung 6-3) treten in Emission keine Phononenseitenbanden auf, einzig in Anregung kann ein schwaches, an die Übergänge $0 \rightarrow \text{II}$ und $0 \rightarrow \text{III}$ ankoppelndes Phonon mit einer Energie von 20 cm^{-1} beobachtet werden (nicht gezeigt in Abbildung 6-15, aber vgl. Abbildung 6-20). Dies deutet auf sehr schwache Elektron-Phonon-Kopplung im Shpol'skii-System $\text{Pt(ppy)(acac)} / n$ -Oktan hin. Die in Anregung detektierten Linien sind zudem außer-

gewöhnlich schmal. Die Halbwertsbreite der 0-0-Übergänge $0 \rightarrow \text{II}$ und $0 \rightarrow \text{III}$ beträgt etwa 0.5 cm^{-1} , die Inhomogenitäten der entsprechenden Einbaulage sind folglich sehr gering.

6.3.2.2 Abklingverhalten und Spin-Gitter-Relaxation

Abbildung 6-16 zeigt Emissionsabklingkurven von Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$, die an den jeweiligen 0-0-Übergängen $\text{I} \rightarrow 0$ (a), $\text{II} \rightarrow 0$ (b) und $\text{III} \rightarrow 0$ (c) detektiert wurden.

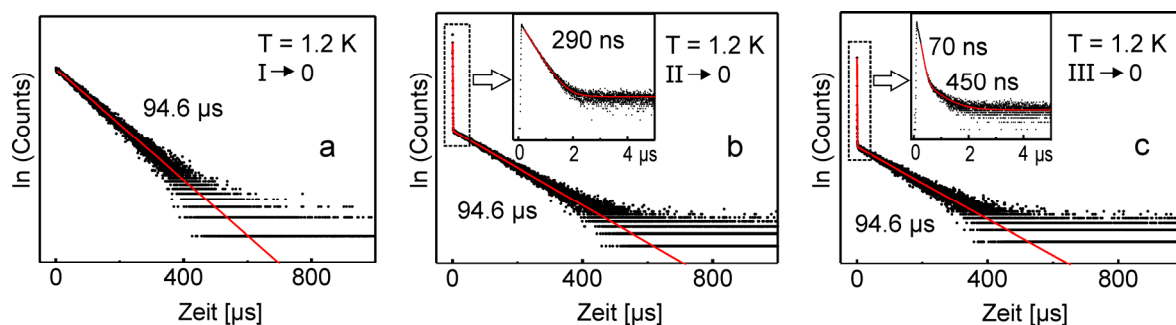


Abbildung 6-16: Emissionsabklingkurven von Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$ nach Anregung bei 355 nm . Die Emission in (a) wurde am elektronischen Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ (20635.5 cm^{-1}) detektiert, in (b) am Übergang $\text{II} \rightarrow 0$ (20643.5 cm^{-1}) und in (c) am Übergang $\text{III} \rightarrow 0$ (20647.0 cm^{-1}). Die Insets in (b) und (c) zeigen kurze Zeitbereiche in vergrößerter Darstellung.

Detektion auf dem Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ (20635.5 cm^{-1}) führt zu monoexponentiellem Abklingen mit einer Zeitkonstante von $94.6 \mu\text{s}$. In den auf den bei 1.2 K sehr schwach emittierenden Übergängen $\text{II} \rightarrow 0$ (20643.5 cm^{-1}) und $\text{III} \rightarrow 0$ (20647.0 cm^{-1}) detektierten Abklingkurven treten außerdem weitere Komponenten mit deutlich kürzeren Zeitkonstanten auf. Während der Kurzzeitbereich in (b) durch *eine* weitere Komponente mit einer Zeitkonstante von 290 ns beschrieben werden kann, müssen in (c) *zwei* kurzlebige Komponenten für eine akkurate Anpassung berücksichtigt werden. Die entsprechenden Zeitkonstanten können zu 70 ns und 450 ns bestimmt werden. In Analogie zu den Ergebnissen der Untersuchungen von Pt(4,6-dFppy)(acac) in *n*-Oktan (siehe Kapitel 6.2.2.2) kann die lange Abklingkomponente als thermalisierte Emissionsabklingdauer der T_1 -Subniveaus interpretiert werden, während die kurzen Komponenten auf Spin-Gitter-Relaxations-Effekte zurückzuführen sind (siehe unten).

In Abbildung 6-17a ist die Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer aufgetragen sowie eine Anpassung der Daten durch Gleichung (3.8). Da die Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{\text{II-I}} = 8.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{III-I}} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$ bereits aus hochaufgelösten Spektren bekannt sind, wurden sie während der Fitprozedur nicht variiert.

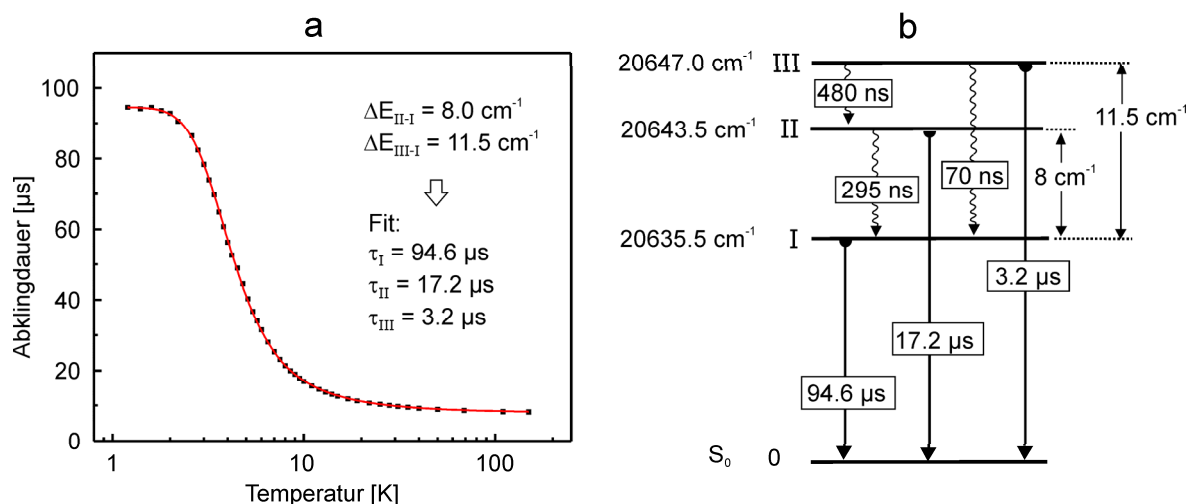


Abbildung 6-17: (a) Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer von $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ in n -Oktan. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten. Die aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden nicht variiert. Für $T < 2 \text{ K}$ wurde die Emission am Übergang $I \rightarrow 0$ detektiert, für $2 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ am Übergang $II \rightarrow 0$ und für $T > 4.2 \text{ K}$ am Übergang $III \rightarrow 0$. (b) Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes. Die Spin-Gitter-Relaxations-Zeiten beziehen sich auf eine Temperatur von 1.2 K .

Aus der Anpassung resultieren individuelle Abklingdauern der T_1 -Subniveaus von $\tau_I = 94.6 \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 17.2 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 3.2 \mu\text{s}$. Aus diesen Abklingdauern kann ein Verhältnis der individuellen Gesamtdeaktivierungsraten von $k_{III} / k_{II} / k_I \approx 29 / 5 / 1$ bestimmt werden. Die gute Übereinstimmung des Ratenverhältnisses k_{III} / k_{II} mit dem aus hochaufgelösten Anregungsspektren über die Intensitäten bestimmten Verhältnis der Oszillatorstärken der entsprechenden rein elektronischen Übergänge deutet auf vergleichbare radiative und nichtradiative Desaktivierungsmechanismen der Subniveaus II und III hin, während die relative Desaktivierungsrate von Zustand I deutlich größer ist als die relative Oszillatorstärke des rein elektronischen Überganges $I \leftrightarrow 0$ (siehe Kapitel 6.3.2.1). In Analogie zu $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ kann dies durch unterschiedliche radiative Desaktivierungsmechanismen begründet werden. Wie in Kapitel 6.3.2.3 gezeigt werden wird, ist die Emission von Unterzustand I vorwiegend vibronisch induziert, während die Vibrationsatellitenstruktur der Unterzustände II und III durch Franck-Condon-Aktivität beschrieben werden kann.

Die bei Detektion des Emissionsabklingverhaltens bei $T = 1.2 \text{ K}$ auf dem elektronischen Übergang $II \rightarrow 0$ beobachtete kurze Komponente mit einer Zeitkonstante von 290 ns (Abbildung 6-16b) wird hauptsächlich durch den Spin-Gitter-Relaxations-Prozess $II \rightarrow I$ bestimmt. Eine Korrektur des gemessenen Wertes bezüglich der individuellen Abklingdauer τ_{II} durch Gleichung (6.2) führt zu einer SLR-Zeitkonstante von $\tau_{SLR}(II \rightarrow I) \approx 295 \text{ ns}$. Das Auftreten zweier kurzer Komponenten bei Detektion des Abklingens bei 1.2 K auf dem elektronischen Übergang $III \rightarrow 0$ zeigt, dass in diesem Fall sowohl der SLR-Prozess $III \rightarrow II$, als auch die Relaxation $III \rightarrow I$ berücksichtigt werden müssen. Bei $T = 1.2 \text{ K}$ trägt

nur der direkte Prozess signifikant zur SLR bei (siehe Kapitel 3.4). Aufgrund seiner ΔE^3 -Abhängigkeit wird die kürzere der auftretenden Komponenten dem Prozess $\text{III} \rightarrow \text{I}$ (mit $\Delta E_{\text{III-I}} = 11.5 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet, während die längere den Spin-Gitter-Relaxations-Prozess zwischen den Niveaus III und II (mit $\Delta E_{\text{III-II}} = 3.5 \text{ cm}^{-1}$) beschreibt. Eine Korrektur bezüglich der individuellen Abklingdauer τ_{III} durch Gleichung (6.2) führt für $T = 1.2 \text{ K}$ zu SLR-Zeitkonstanten von $\tau_{\text{SLR}}(\text{III} \rightarrow \text{I}) = 70 \text{ ns}^{\text{v}}$ und $\tau_{\text{SLR}}(\text{III} \rightarrow \text{II}) = 480 \text{ ns}$.

Bei 1.2 K kann die Temperaturabhängigkeit des direkten Spin-Gitter-Relaxations-Prozesses vernachlässigt werden^{200,201,206} und Gleichung (3.9) geschrieben werden als:

$$k_{b-a}^{\text{slr}}(\text{direkt}) = C_{b-a} (\Delta E_{b-a})^3 = \frac{3}{2} \frac{|\langle b|V|a \rangle|^2}{\pi \hbar^4 \rho c^5} (\Delta E_{b-a})^3 \quad (6.5)$$

Da die Ratenkonstanten sämtlicher SLR-Prozesse zwischen den T_1 -Subniveaus sowie die energetischen Aufspaltungen $\Delta E_{\text{II-I}}$ und $\Delta E_{\text{III-I}}$ bekannt sind, kann (unter Annahme identischer Schallgeschwindigkeit und Matrixdichte) die relative Größe der Matrixelemente $\langle b|V|a \rangle$ mit $a, b = \text{I, II, III}$ abgeschätzt werden. Es ergibt sich ein Verhältnis von $\langle \text{III}|V|\text{I} \rangle / \langle \text{III}|V|\text{II} \rangle / \langle \text{II}|V|\text{I} \rangle = 1.7 / 1.1 / 1$. Die Kopplung der Zustände III und I durch den Störoperator V ist anscheinend also größer als die anderen beiden Kopplungen zwischen den T_1 -Subniveaus. Mit den vorliegenden experimentellen Daten können die Ursachen dieser Unterschiede im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter diskutiert werden.

6.3.2.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 6-18 zeigt selektiv angeregte Emissionsspektren von Pt(ppy)(acac) in n -Oktan bei 1.2 K , 4.2 K und 20 K . Zum Vergleich ist außerdem das Emissionsspektrum bei 77 K abgebildet. Die Vibrationssatellitenstrukturen der einzelnen T_1 -Unterzustände gleichen in weiten Teilen dem für Pt(4,6-dFppy)(acac) beobachteten Verhalten (siehe Kapitel 6.2.2.4). Bei $T = 1.2 \text{ K}$ tritt näherungsweise nur Emission des tiefsten T_1 -Unterzustandes I auf. Der rein elektronische Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ ist dabei deutlich weniger intensiv als die Vibrationssatelliten mit Energien von 441 und 558 cm^{-1} . Aufgrund des Fehlens von Progressionen für die entsprechenden Moden und der geringen Erlaubtheit des rein elektronischen Überganges wird die Vibrationssatellitenstruktur von Subniveau I in Analogie zu Pt(4,6-dFppy)(acac) (siehe Kapitel 6.2.2.4) als weitgehend vibronisch induziert klassifiziert. Da die Vibrationssatelliten der intensivsten Herzberg-Teller-aktiven Moden im Bereich der

^v Da die gemessene Zeitkonstante von 70 ns einer sehr hohen Rate von $\approx 1.4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ entspricht, kann eine Korrektur nach Gleichung (6.2) vernachlässigt werden. Der gemessene Wert entspricht somit innerhalb der experimentellen Genauigkeit der SLR-Zeitkonstante des Prozesses $\text{III} \rightarrow \text{I}$.

Metall-Ligand-Schwingungen gefunden werden, kann spin-vibronische Kopplung als vermutlich dominierender Mechanismus angesehen werden.

Temperaturerhöhung führt zur thermischen Besetzung der T_1 -Unterzustände II und III, deren elektronische Übergangswahrscheinlichkeiten in den Grundzustand S_0 weitaus höher sind. Ausgewählte Vibrationssatelliten in der Emission der Zustände II und III bei 4.2 K sind in Abbildung 6-19 in einem vergrößerten Maßstab dargestellt.

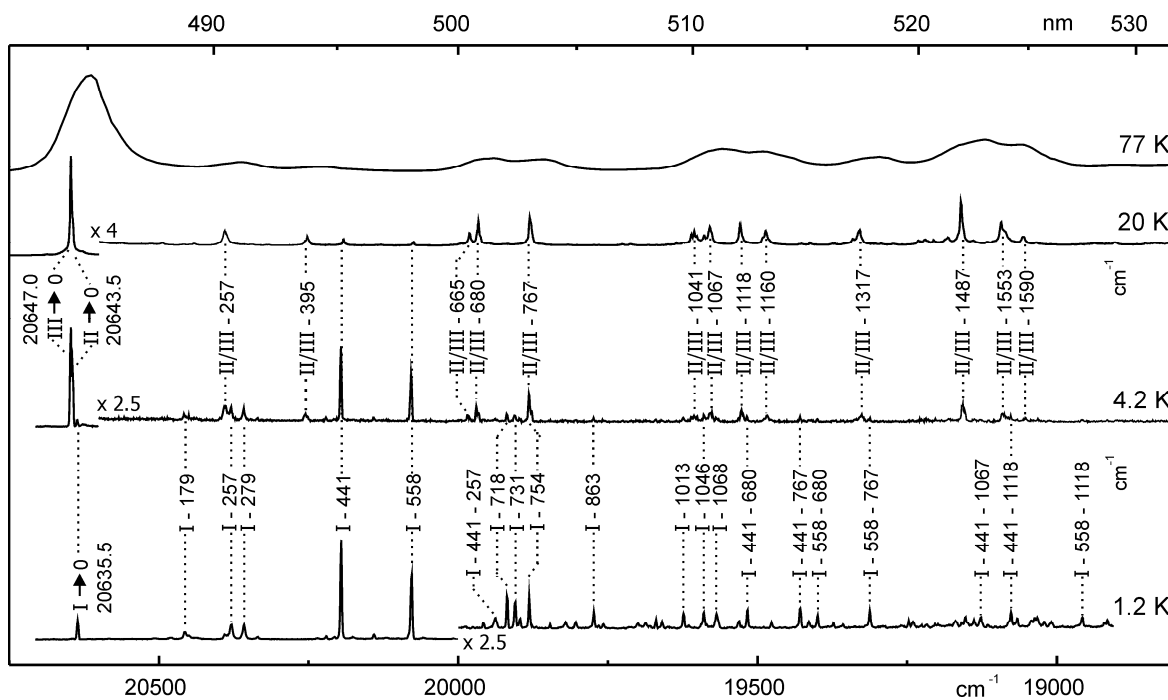


Abbildung 6-18: Lagenselektive Emissionsspektren von $\text{Pt}(\text{pppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$, 4.2 K und 20 K nach Anregung der Probe in den Vibrationssatelliten $0 \rightarrow \text{III} + 729 \text{ cm}^{-1}$. In den gekennzeichneten Bereichen wurden die Spektren um die angegebenen Faktoren vergrößert. Zum Vergleich ist das Emissionsspektrum bei 77 K ebenfalls abgebildet ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).

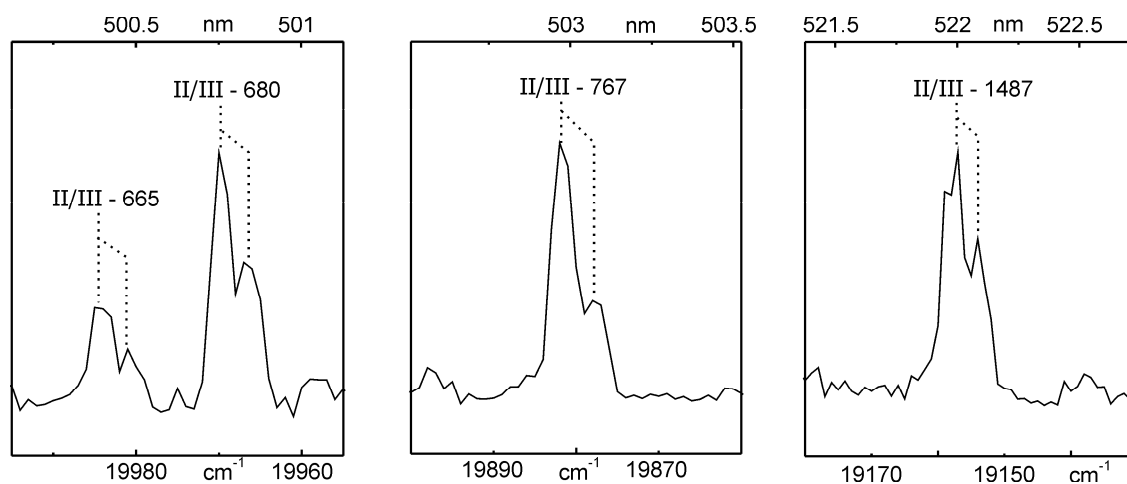


Abbildung 6-19: Ausgewählte Vibrationssatelliten Franck-Condon-aktiver Grundzustandsmoden in der Emission der Zustände II und III von $\text{Pt}(\text{pppy})(\text{acac})$ in n -Oktan bei $T = 4.2 \text{ K}$.

Die entsprechenden Satelliten treten in einer Doppelstruktur auf, sowohl in der energetischen Aufspaltung als auch im Intensitätsverhältnis ähneln sie den rein elektronischen Übergängen $\text{II} \rightarrow 0$ und $\text{III} \rightarrow 0$. Die beiden höher liegenden T_1 -Subniveaus werden folglich durch identische radiative Mechanismen deaktiviert. Für die intensivsten der entsprechenden Vibrationsmoden können zweite Glieder einer Progression gefunden werden (nicht gezeigt), weshalb diese Grundzustandsschwingungen als Franck-Condon-aktiv klassifiziert werden können. Die entsprechenden Huang-Rhys-Parameter belaufen sich wie im Falle von Pt(4,6-dFppy)(acac) auf $S \approx 0.2$, was charakteristisch für relativ kleine Änderungen der Komplexgeometrie in den T_1 -Unterzuständen II/III verglichen mit dem Molekül im Singulett-Grundzustand S_0 ist.¹⁶⁷ Bei 1.2 K kann außerdem eine Vielzahl von Kombinationen dieser FC-aktiven Moden mit den intensivsten HT-aktiven Schwingungen beobachtet werden.

Während die Vibrationssatellitenstruktur bei 4.2 K aus einer Überlagerung von Beiträgen aller drei T_1 -Unterzustände besteht, dominieren bei 20 K die Satelliten der FC-aktiven Moden der Niveaus II und III. Einzig die intensivsten HT-induzierten Fundamentalschwingungen I - 441 und I - 558 cm^{-1} können selbst bei dieser hohen Temperatur noch detektiert werden.

Wie im Falle der rein elektronischen Übergänge (siehe Abbildung 6-16) treten für sämtliche Vibrationssatelliten sowohl bei 1.2 K und 4.2 K, als auch bei 20 K weder diskrete lokale Phononen, noch breite Phononenseitenbanden auf. Die Debye-Waller-Faktoren sämtlicher Null-Phononen-Übergänge von Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan liegen im erwähnten Temperaturbereich folglich nahe an ihrem Maximalwert von 1. Dies unterstreicht die Annahme extrem schwacher Elektron-Phonon-Kopplung. Für einen gegenüberstellenden Vergleich der Vibrationssatellitenstrukturen von Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) sei auf Kapitel 6.3.3 verwiesen.

6.3.2.4 T_1 -Anregungsspektrum

Abbildung 6-20 zeigt das lagenselektive Anregungsspektrum von Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan bei $T = 4.2$ K im Bereich des T_1 -Zustandes.

Der rein elektronische Übergang $0 \rightarrow \text{III}$ stellt die intensivste Linie im Spektrum dar, der elektronische Übergang $0 \rightarrow \text{II}$ liegt 3.5 cm^{-1} bei geringerer Energie (siehe auch Abbildung 6-15). Dieselbe Doppelstruktur wie im Falle der elektronischen Ursprünge kann mit identischer Aufspaltung und vergleichbarem Intensitätsverhältnis auch für nahezu sämtliche Fundamentalschwingungen beobachtet werden, weshalb die entsprechenden Moden Schwingungen der T_1 -Unterzustände II und III zugeordnet werden können. Für ausgewählte Moden ist die Doppelstruktur in Abbildung 6-21 in einem vergrößerten Maßstab dargestellt. Im Falle der intensivsten Fundamentalmode mit Energien von 662, 729 und 1504 cm^{-1} können die zweiten Glieder einer Progression beobachtet werden, es

handelt sich also zweifelsfrei um totalsymmetrische Franck-Condon-aktive Schwingungen. Des Weiteren treten für die intensivsten Moden Kombinationen auf.

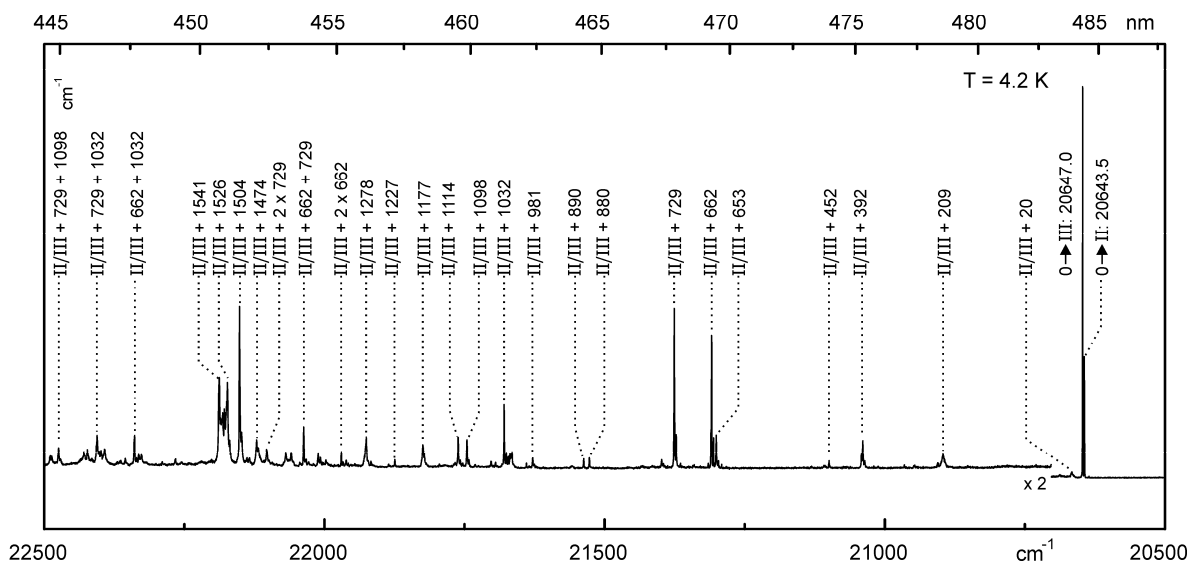


Abbildung 6-20: Anregungsspektrum im Bereich des T_1 -Zustandes von Pt(ppy)(acac) in n -Oktan bei $T = 4.2$ K. Detektion der Emission am Vibrationssatelliten $I \rightarrow 0 + 441 \text{ cm}^{-1}$. Im gekennzeichneten Bereich wurde das Spektrum um den Faktor 2 vergrößert. Das Spektrum ist nicht bezüglich des wellenlängenabhängigen Intensitätsprofils der verwendeten Laserfarbstoffe C102 und C120 korrigiert.

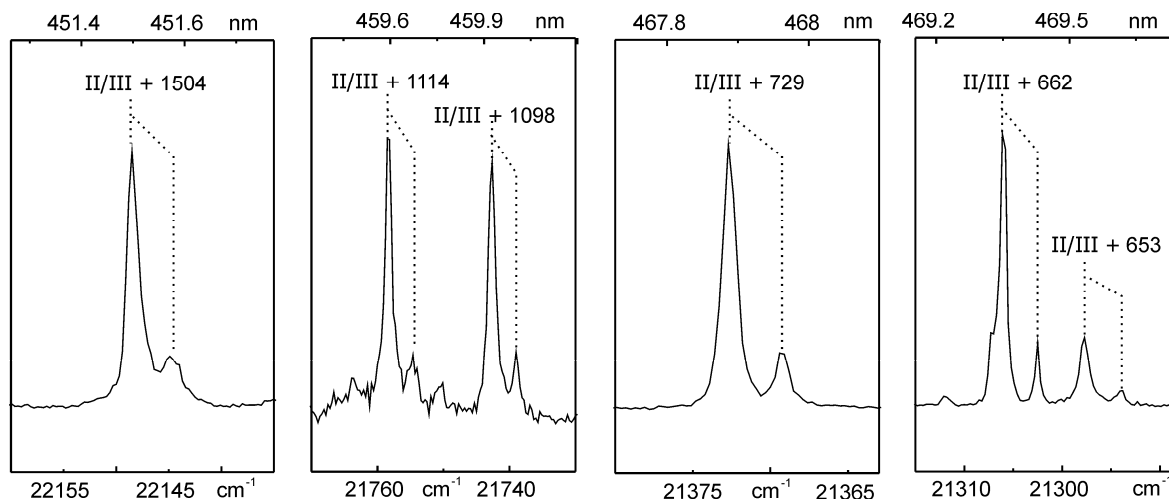


Abbildung 6-21: Ausgewählte Vibrationssatelliten Franck-Condon-aktiver Moden der T_1 -Unterzustände II und III im Anregungsspektrum von Pt(ppy)(acac) in n -Oktan bei $T = 4.2$ K.

Analog zur Situation bei $\text{Pt(4,6-dFppy)(acac)}$ gelingt eine Korrelation von Schwingungsmoden der T_1 -Subniveaus II und III mit Grundzustandsschwingungen nur im Bereich nieder- und mittelfrequenter Moden. In Emission/Anregung können die Paare 767/729, 680/662, 655/653, 395/392 und 257/209 cm^{-1} gefunden werden. Die Rotverschiebung der Vibrationsenergien in Anregung kann – wie bereits in Kapitel 6.2.2.5 für Pt(4,6-

dFppy)(acac) beschrieben – durch eine Verringerung der Kraftkonstanten der entsprechenden Moden in den angeregten T_1 -Unterzuständen II/III aufgrund der Besetzung eines antibindenden π^* -Orbitals durch elektronische Anregung interpretiert werden.

Im Bereich höherenergetischer Moden liegt keine Spiegelsymmetrie von Emissions- und Anregungsspektrum der Subniveaus II und III vor. Die in diesem Energiebereich liegenden Intra-Ligand-Moden der beiden T_1 -Unterzustände unterscheiden sich folglich deutlich von entsprechenden Grundzustandsvibrationen. Wie im Falle von Pt(4,6-dFppy)(acac) kann dies womöglich auf eine relativ starke Änderung der Ladungsdichteverteilung im T_1 verglichen mit dem S_0 aufgrund eines signifikanten Phenyl \rightarrow Pyridin Intra-Ligand Charge-Transfers während der elektronischen Anregung zurückgeführt werden.^{254,314,398}

6.3.3 Vergleich mit Pt(4,6-dFppy)(acac)

Elektronische Eigenschaften

Sowohl die Absorptions- als auch die Emissionsspektren von Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) bei Raumtemperatur sind sich strukturell sehr ähnlich, allerdings sind im Falle letzterer Substanz die $^{1,3}\text{LC}$ -Absorptionen und auch die Emission deutlich blauverschoben. Die $^1\text{MLCT}$ -Absorptionsbanden beider Komplexe liegen hingegen nahezu bei gleicher Energie. Das beobachtete Verhalten steht im Einklang mit der Annahme, dass die höchsten besetzten Ligand- π -Orbitale in Pt(4,6-dFppy)(acac) verglichen mit denen in Pt(ppy)(acac) energetisch stabilisiert sind, während die tiefsten unbesetzten π^* -Orbitale sowie die Zentralmetall-d-Orbitale in beiden Komplexen ähnliche Energien aufweisen. Diese Interpretation wird durch quantenmechanische Rechnungen für Pt(ppy)(acac) bestätigt: Im HOMO des Moleküls ist ein Großteil der Elektronendichte am Phenylring des (ppy)-Liganden lokalisiert, während der Pyridinring im LUMO einen signifikanten Teil der Ladungsdichte trägt.^{254,314,398} Bei Fluorliganden handelt es sich um stark elektronenziehende Substituenten.³¹⁴ Aufgrund ihrer Position am Phenylring wird das HOMO in Pt(4,6-dFppy)(acac) verglichen mit dem unfluorierten Komplex deutlich stabilisiert, während das LUMO kaum beeinflusst wird. Als Konsequenz resultieren für Pt(4,6-dFppy)(acac) die beobachteten Blauverschiebungen der $^{1,3}\text{LC}$ -Absorptionen und der Emission. Letztere sollte für beide Substanzen folglich aus einem hauptsächlich liganden-zentrierten Triplett-Zustand erfolgen.

Diese Annahme wird durch Untersuchungen bei kryogenen Temperaturen bestätigt. Mittels hochaufgelöster Spektroskopie wurden (für die jeweiligen Haupteinbaulagen einer n -Oktan Shpol'skii-Matrix) Gesamtnullfeldaufspaltungen von 8.3 cm^{-1} für Pt(4,6-dFppy)(acac) und 11.5 cm^{-1} für Pt(ppy)(acac) bestimmt. Beide Werte liegen in derselben Größenordnung und sind laut der in Kapitel 3.2 vorgestellten empirischen Ordnungsskala charakteristisch für T_1 -Zustände von weitgehend ligandenzentriertem Charakter mit nur mäßigen MLCT-

Beimischungen. Interessanterweise ist die Aufspaltung ΔE_{II-I} zwischen den unteren T_1 -Subniveaus in beiden Substanzen nahezu gleich, die Energiedifferenz ΔE_{III-II} ist hingegen in Pt(ppy)(acac) mit 3.5 cm^{-1} größer als für Pt(4,6-dFppy)(acac). In letzterem Fall sind die Ursprünge II und III ohne externes magnetisches Feld spektral nicht auflösbar, es wird eine Aufspaltung von $\Delta E_{III-II} < 1 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Ohne Kenntnis der spezifischen Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienzen zwischen den individuellen T_1 -Subniveaus und höher liegenden Zuständen kann allerdings keine Aussage über die Ursachen dieses unterschiedlichen Aufspaltungsmusters getroffen werden.

Ein Vergleich der thermalisierten Abklingdauern unterstreicht die ähnliche Orbitalnatur der emittierenden Zustände von Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac). Für Pt(ppy)(acac) kann aus den individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus mittels Gleichung (3.8) ein Wert von $\tau_{therm}(300 \text{ K}) = 8.1 \text{ }\mu\text{s}$ extrapoliert werden, für den zweifach fluorierten Komplex ergibt sich ein vergleichbarer Wert von $7.6 \text{ }\mu\text{s}$ (siehe Kapitel 6.2.4).

Deutliche Unterschiede können hingegen bei einer Gegenüberstellung der Emissionsquantenausbeuten und der experimentell ermittelten Abklingdauern in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur beobachtet werden. Für Pt(ppy)(acac) werden Werte von $\phi_{PL} = 0.20$ und $\tau_{em} = 2.7 \text{ }\mu\text{s}$ gefunden (siehe Kapitel 6.3.1), für Pt(4,6-dFppy)(acac) hingegen $\phi_{PL} = 0.02$ und $\tau_{em} = 250 \text{ ns}$ (siehe Kapitel 6.2.1). Im Falle des fluorierten Komplexes wird dieses Verhalten der ausgeprägten thermischen Besetzung eines metallzentrierten $^3dd^*$ -Zustandes mit hoher nichtradiativer Desaktivierungsrate zugeschrieben, was zu einer deutlichen Verringerung der Emissionsquantenausbeute und einer Verkürzung der Abklingdauer führt (siehe Kapitel 6.2.3). Ein entsprechender Mechanismus kann auch für Pt(ppy)(acac) in flüssiger Lösung angenommen werden, eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten zeigt allerdings, dass die Emissionslöschung in diesem Falle weniger ausgeprägt ist. Dies kann durch eine höhere Aktivierungsenergie zur Besetzung des tiefsten $^3dd^*$ Zustandes als in Pt(4,6-dFppy)(acac) interpretiert werden. Unter der Annahme, dass der Bildung des dd^* -Zustandes in beiden Verbindungen ähnliche geometrische Verzerrungen zugrunde liegen und die Energie der dd^* -Zustände in erster Näherung durch die Ligandenfeldstärke bestimmt wird, die im (ppy)- und im (4,6-dFppy)-Liganden vergleichbar hoch sein sollte,⁵³ kann die höhere Aktivierungsenergie auf die geringere Emissionsenergie (d.h. T_1 -Energie) von Pt(ppy)(acac) zurückgeführt werden. Als Konsequenz resultiert ein kleinerer Boltzmann-Faktor für die Besetzung des dd^* -Zustandes als für Pt(4,6-dFppy)(acac). Die Einflüsse dieses Zustandes auf die nichtradiative Desaktivierungsrate und somit die Emissionsquantenausbeute sind für den unfluorierten Komplex bei Raumtemperatur daher deutlich geringer. Der geschilderte Sachverhalt ist in den in Abbildung 6-22 gezeigten gegenüberstellenden Energieniveaudiagrammen veranschaulicht.

Für Pt(4,6-dFppy)(acac) wurde in Kapitel 6.2.3 gezeigt, dass die Aktivierungsenergie zur Besetzung des quenchenden dd^* -Zustandes in einer rigiden PMMA-Matrix deutlich höher ist als in flüssiger Lösung, selbiges kann auch für Pt(ppy)(acac) beobachtet werden. Eine

Gegenüberstellung der photophysikalischen Daten in PMMA zeigt, dass für den unfluorierten Komplex allerdings auch in diesem Fall eine höhere Emissionsquantenausbeute (0.6 vs. 0.5) und eine längere Abklingdauer (7.4 μs vs. 5.3 μs) auftreten. Die für die Materialien in Lösung postulierte geringere Aktivierungsenergie des löschenden dd^* -Zustandes in Pt(ppy)(acac) verglichen mit Pt(4,6-dFppy)(acac) liegt folglich höchstwahrscheinlich auch in der Polymermatrix vor.

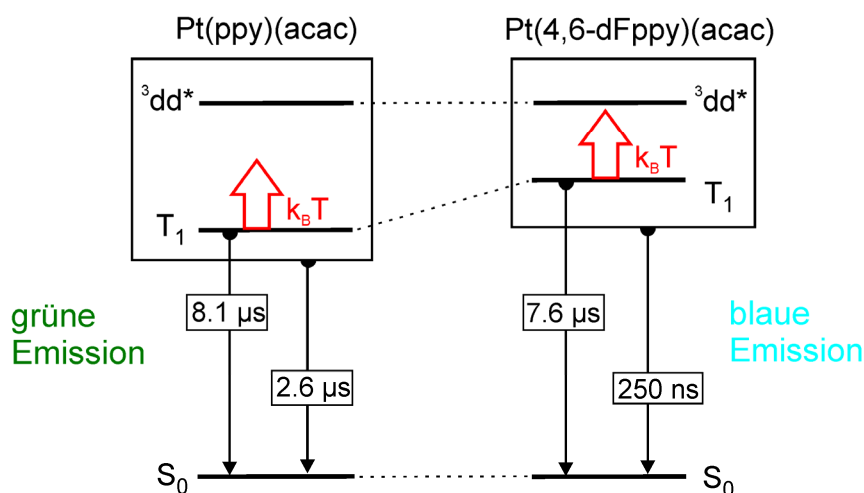


Abbildung 6-22: Energieniveaudiagramme für Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac). Der T_1 liegt in Pt(4,6-dFppy)(acac) bei höherer Energie, während der tiefste $^3dd^*$ -Zustand in beiden Komplexen näherungsweise bei gleicher Energie liegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind sowohl die emittierenden Triplett-Zustände als auch die $^3dd^*$ -Zustände als jeweils ein thermalisierter Zustand dargestellt. Die thermalisierten Emissionsabklingdauern der jeweiligen T_1 -Zustände entsprechen Extrapolationen der in den Abbildungen 6-4c und 6-17a gezeigten Fitkurven auf eine Temperatur von $T = 300$ K. Die für die durch die Kästen beschriebenen thermalisierten Systeme T_1 - $^3dd^*$ angegebenen Abklingdauern sind die gemessenen Abklingdauern sauerstoffbefreiter Lösungen in CH_2Cl_2 bei $T = 300$ K.

Aufgrund der schwächeren inhomogenen Verbreiterung der in hochaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren auftretenden Linien und der geringeren Intensität von Phononen-seitenbanden kann für Pt(ppy)(acac) in *n*-Oktan eine schwächere Elektron-Phonon-Kopplung angenommen werden als für Pt(4,6-dFppy)(acac) in derselben Matrix. Dies kann womöglich auf das geringere Dipolmoment des unsubstituierten Komplexes zurückgeführt werden. Für eine widerspruchsfreie Klärung der Frage, ob Pt(ppy)(acac) in allen Fällen schwächer mit einer Wirtsmatrix wechselwirkt als Pt(4,6-dFppy)(acac), sind allerdings weitere vergleichende Untersuchungen in anderen Shpol'skii-Matrizen oder ähnlichen Systemen notwendig.

Vibronische Eigenschaften

Die in der Emission des jeweils niedrigsten T_1 -Unterzustandes I auftretenden Vibrations-satelliten von Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(ppy)(acac) resultieren von in ähnlichem Maße

durch vibronische Kopplungsprozesse induzierten Grundzustandsmoden, während in der Emission der jeweiligen Subniveaus II und III in beiden Komplexen Franck-Condon aktive Moden auftreten (vgl. Abbildung 6-8 und Abbildung 6-18). Die in den T_1 -Anregungsspektren der beiden Substanzen auftretenden Schwingungssatelliten können FC-aktiven Vibrationsmoden der jeweiligen T_1 -Unterzustände II und III zugeordnet werden.

Bezüglich der auftretenden Vibrationssatellitenmuster in Emission können in keinem Fall eindeutige Korrelationen zwischen den Substanzen gefunden werden. Dies unterstreicht, dass die Fluorsubstituenten die Ladungsdichteverteilung stark beeinflussen und sich signifikant auf die Vibrationsmoden auswirken. Einzig die jeweils intensivste Herzberg-Teller-induzierte Grundzustandsmode hat in beiden Fällen eine identische Energie von 441 cm^{-1} . Es könnte sich folglich um eine den Hilfsliganden (acac) betreffende (antisymmetrische) Metall-Ligand-Schwingung handeln. Eine entsprechende Klassifizierung wird durch die mittels Infrarotspektroskopie bestimmten ähnlichen Energien von Pt-O-Streckschwingungen anderer Pt(acac)-Komplexe unterstützt,⁴⁰⁶⁻⁴⁰⁸ mittels der vorliegenden experimentellen Daten kann allerdings keine endgültige Zuordnung des 441 cm^{-1} -HT-Schwingungssatelliten gegeben werden.

Die Huang-Rhys-Parameter der intensivsten FC-aktiven Moden in Emission belaufen sich in beiden Fällen auf $S \approx 0.2$. Auf die relativen Geometrieänderungen der Moleküle im angeregten Zustand im Vergleich zum Grundzustand hat die Bis-Fluorierung folglich näherungsweise keinen Einfluss. Die vergleichbare Struktur der in den Abbildungen 6-2 und 6-14 gezeigten Raumtemperaturemissionsspektren von Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(ppy)(acac) verdeutlicht, dass dies nicht nur in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix, sondern auch in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur gilt.

6.4 [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]

Die Untersuchungen an Pt(4,6-dFppy)(acac) in Kapitel 6.2 haben gezeigt, dass die türkisfarbene Raumtemperaturemission des Komplexes in Lösung effizient gelöscht wird, was höchstwahrscheinlich auf die thermische Besetzung eines metallzentrierten dd^* -Zustandes zurückgeführt werden kann. Eine literaturbekannte Methode, den Einfluss derartiger nichtradiativer Desaktivierungsprozesse zu verringern, ist der Einsatz von Hilfsliganden mit sehr hoher Ligandenfeldstärke, wie CO oder CN⁻.⁴⁰⁹⁻⁴¹¹ In entsprechenden Übergangsmetallkomplexen werden besetzte d-Orbitale stärker stabilisiert und unbesetzte stärker destabilisiert als in Komplexen mit Hilfsliganden schwächerer Ligandenfeldstärke wie (acac). Als Konsequenz werden die resultierenden dd^* -Zustände zu höheren Energien verschoben, was ihre thermische Besetzung bei Raumtemperatur verringern sollte. Ein (positiver) Nebeneffekt der Verwendung solcher Hilfsliganden ist oftmals eine Blauverschiebung der Emission, da die MLCT-Zustände aufgrund der

Stabilisierung der besetzten d-Orbitale höhere Energien aufweisen als in Komplexen mit Hilfsliganden schwächerer Ligandenfeldstärke.^{180,181,412} Im Hinblick auf diese Aspekte wurde am Arbeitskreis Yersin die bisher noch nicht beschriebene ionische Verbindung [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] (siehe Abbildung 6-1) hergestellt. Die Synthese der Verbindung wurde von Dr. Uwe Monkowius durchgeführt.³⁶⁹

6.4.1 Kristallstruktur

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine CH₂Cl₂-Lösung von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] konnten Kristalle gewonnen werden, die für eine Strukturbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie geeignet waren.

Die Substanz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pna*2₁ (*Z* = 4). Abbildung 6-23 zeigt eine Ansicht senkrecht zur *b*-Achse der Elementarzelle. Wie deutlich zu erkennen ist, treten aufeinanderfolgende Schichten der [Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]⁻-Anionen auf, die durch die [*n*-Bu₄N]⁺-Kationen voneinander getrennt sind. Die Abstände benachbarter Pt-Atome belaufen sich auf mindestens 8.17 Å, die π -Systeme der jeweiligen chromophoren (4,6-dFppy)-Liganden sind durch ähnliche Abstände voneinander getrennt. Direkte Pt-Pt-Wechselwirkungen können im Festkörper folglich als ebenso vernachlässigbar betrachtet werden wie π -Stacking-Effekte.

Abbildung 6-24 zeigt die Kristallstruktur einer isolierten [Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]⁻-Einheit. Das Pt(II)-Zentrum ist pseudo-quadratisch-planar koordiniert, die Winkelsumme beläuft sich auf 360.1°. Der N1–Pt1–C1-Bisswinkel des cyclometallisierenden Liganden wurde zu 80.6(2)° bestimmt. Die beiden aromatischen Ringe liegen nur geringfügig außerhalb einer planaren Ebene, der Torsionswinkel beträgt 2.7(4)°. Der Cyanid-Ligand in *cis*-Stellung zum C-Atom des aromatischen Liganden trägt in geringem Maße zu einer Abweichung von einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie bei [N1–Pt1–C13 = 173.7(1)°]. Dies könnte aus der marginalen Abweichung des (4,6-dFppy)-Liganden von einer ideal coplanaren Konformation resultieren oder eine Konsequenz von Packungseffekten im Kristall sein. Der Cyanid-Ligand in *trans*-Stellung zum C-Atom des aromatischen Liganden ist durch signifikant längere Bindungslängen gekennzeichnet als der Ligand in *cis*-Stellung [Pt1–C12 = 2.029(3) Å vs. Pt1–C13 = 1.968(3)], was durch den stärkeren *trans*-Effekt des bindenden C-Atoms im (4,6-dFppy)-Liganden verglichen mit dem entsprechenden N-Atom erklärt werden kann. Der C≡N-Bindungsabstand im Cyanid *trans* zum C des chromophoren Liganden ist hingegen etwas kürzer als im anderen CN-Liganden [C12–N2 = 1.146(4) vs. C13–N3 = 1.155(4) Å]. Sämtliche bestimmten Bindungsabstände stehen in guter Übereinstimmung mit denen strukturell ähnlicher Pt(II)-Komplexe.^{267,413–416} Die Kristallstrukturdaten von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

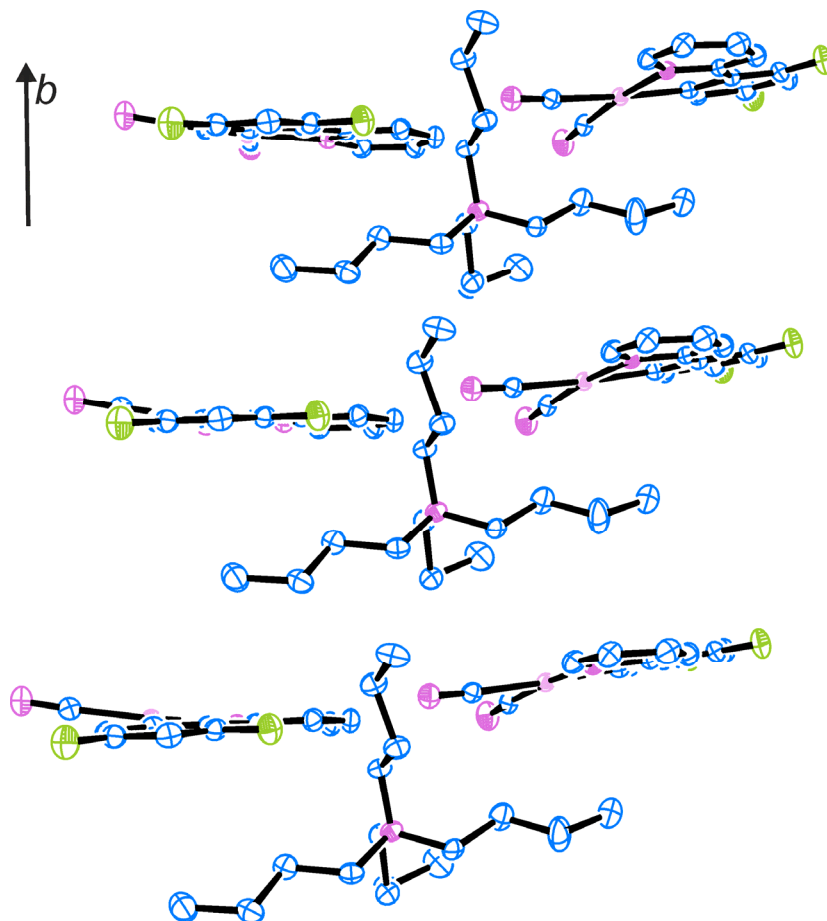


Abbildung 6-23: Ansicht senkrecht zur *b*-Achse eines Kristalls von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$. Die Komplex-Anionen sind durch die sperrigen Kationen räumlich getrennt, die Pt-Pt-Abstände belaufen sich auf 8.17 Å. ORTEP-Zeichnung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

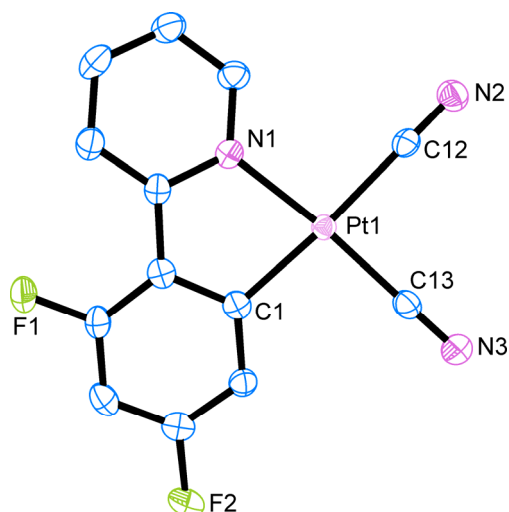


Abbildung 6-24: Komplex-Anion in einem $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Pt1-N1} = 2.070(3)$ Å, $\text{Pt1-C1} = 2.032(3)$ Å, $\text{Pt1-C12} = 2.029(3)$ Å, $\text{Pt1-C13} = 1.968(3)$ Å; $\text{N1-Pt1-C1} = 80.6(2)^\circ$, $\text{N1-Pt1-C12} = 95.8(1)^\circ$, $\text{C12-Pt1-C13} = 89.3(1)^\circ$, $\text{C1-Pt1-C13} = 94.4(1)^\circ$.

Tabelle 6-5: Kristallstrukturdaten von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂].

Summenformel	C ₁₆ H ₃₅ N, C ₁₃ H ₆ F ₂ N ₃ Pt
Molmasse	679.75 g/mol
Kristallgröße	0.22 × 0.16 × 0.07 mm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i>	19.677(2) Å
<i>b</i>	8.168(1) Å
<i>c</i>	18.425(1) Å
α	90 °
β	90 °
γ	90 °
Zellvolumen	2961.3(4) Å ³
Dichte	1.525 g cm ⁻³
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Absorptionskoeffizient	4.774 mm ⁻¹
Temperatur	123 K
Θ -Bereich	2.07 – 25.79 °
λ	0.71073 Å
Gesammelte Reflexe	30547
Unabhängige Reflexe	5651 [R(int) = 0.0334]
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	5121
Verfeinerte Parameter / restraints	329 / 1
Absorptionskorrektur	analytisch aus der Kristallform
<i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	0.2459 / 0.7574
σ_{fin} (max/min),	-0.294 / 1.034 e Å ⁻³
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0164
<i>wR</i> ₂	0.0392
CCDC-Nummer	765601

6.4.2 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 6-25a zeigt das Absorptionsspektrum von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] in THF-Lösung. Analog zu den Absorptionsspektren von Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(ppy)(acac) (siehe Kapitel 6.2.1 und 6.3.1) können die hochenergetischen Banden unterhalb etwa 290 nm (34500 cm⁻¹) Übergängen in ¹LC- (¹ $\pi\pi$ -) Zustände des chromophoren (4,6-dFppy)-Liganden zugeordnet werden. Vergleiche mit den Absorptionsspektren geringkonzentrierter Lösungen von Tetracyanoplatinaten [Pt(CN)₄]²⁻ zeigen, dass in diesem Energiebereich auch ¹MLCT-Übergänge in π^* -Orbitale der Cyanid-Liganden erwartet werden.^{417,418} Aufgrund geringerer Extinktionskoeffizienten werden diese relativ schmalen Banden allerdings höchstwahrscheinlich von den ¹LC-Absorptionen des chromophoren Liganden überdeckt. Die niederenergetischen Banden mit signifikanter Intensität entsprechen ¹MLCT-Übergängen in π^* -Orbitale des (4,6-dFppy)-Liganden, der entsprechende Bereich erstreckt sich bis ca. 400 nm (25000 cm⁻¹).

Nach starker Vergrößerung werden die schwachen Absorptionen des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 sichtbar. Der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ liegt bei 458 nm (21850 cm^{-1}), die zweite T_1 -Absorptionsbande bei 429 nm (23300 cm^{-1}) weist eine etwa 1450 cm^{-1} höhere Energie auf und entspricht überlappenden Intra-Ligand-Schwingungsmoden des angeregten Zustandes.

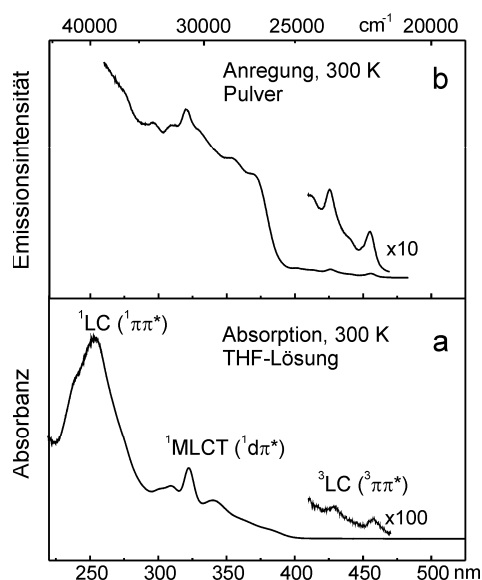


Abbildung 6-25: (a) Absorptionsspektrum von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ in THF ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) und (b) Anregungsspektrum des Pulvermaterials ($\lambda_{\text{det}} = 490 \text{ nm}$) bei $T = 300 \text{ K}$. Die Spektren sind in den Bereichen schwacher Emissionsintensität bzw. Absorbanz um die angegebenen Faktoren vergrößert.

Die entsprechenden Banden, die Übergängen aus dem Grundzustand in den tiefsten Triplett zugeschrieben werden, treten im Anregungsspektrum von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Pulver (Abbildung 6-25b) noch deutlicher in Erscheinung. Sie liegen bei 455 nm (22000 cm^{-1}) und 426 nm (23450 cm^{-1}), verglichen mit der THF-Lösung sind sie also geringfügig blauverschoben. Ein qualitativer Vergleich der beiden in Abbildung 6-25 dargestellten Spektren zeigt, dass auch die anderen in der Absorption der Lösung gefundenen Banden im Anregungsspektrum des Pulvers auftreten. Dies verdeutlicht, dass im Pulver keine Molekülaggregate mit ausgeprägten Pt-Pt-Grundzustandswechselwirkungen vorliegen, da diese im Allgemeinen bei niedrigerer Energie als entsprechende Monomere absorbieren und somit zu zusätzlichen Banden im Anregungsspektrum führen würden.^{w,419-421}

Abbildung 6-26 zeigt normierte Raumtemperatur-Emissionsspektren von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ gelöst in THF und als Pulver. Das hochenergetische Maximum der Emission

^w Detektion der Emission bei niedrigerer Energie führt zu keiner qualitativen Veränderung des Anregungsspektrums.

in Lösung liegt bei 466 nm (21450 cm^{-1}) und entspricht dem elektronischen $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang. Eine zweite intensive Bande bei 498 nm (20100 cm^{-1}) kann überlappenden Intra-Ligand-Moden des elektronischen Grundzustandes zugeordnet werden. Die starke Strukturierung des Spektrums deutet auf einen weitgehend ligandenzentrierten Charakter des T_1 -Zustandes hin.^{75,167}

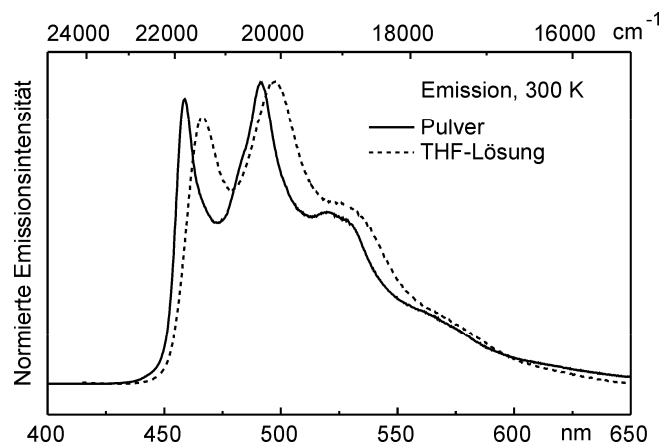


Abbildung 6-26: Normierte Emissionsspektren von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ als Pulver (durchgezogene Linie) und gelöst in THF ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$, gestrichelte Linie) bei $T = 300\text{ K}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 370\text{ nm}$).

Die Pulveremission ist dem Spektrum in Lösung sehr ähnlich. Die Emissionsbanden mit Maxima bei 459 nm (21800 cm^{-1}) und 491 nm (20350 cm^{-1}) liegen bei höherer Energie und weisen etwas kleinere Halbwertsbreiten auf. Die Rotverschiebung in Lösung dürfte aus der Tatsache resultieren, dass sich die THF-Lösungsmittelmoleküle durch Dipolrelaxation der veränderten Ladungsdichteverteilung im Chromophor nach elektronischer Anregung anpassen können, was im starren Festkörper nicht möglich ist.³³⁷

Die spektrale Übereinstimmung der Emission im Pulver und in verdünnter Lösung ist ungewöhnlich für Pt(II)-Komplexe, da im Festkörper aufgrund der quadratisch-planaren Struktur meist durch kurze Pt-Pt-Abstände bedingte starke Metall-Metall-Wechselwirkungen^{267,417,419,422,423} und/oder π -Stacking-Effekte⁴²⁴⁻⁴²⁶ zwischen benachbarten Komplexeinheiten auftreten. Die Emissionsbanden der entsprechenden Molekülaggregate sind verglichen mit der Monomeremission rotverschoben und meist breit und unstrukturiert. Wie die in Kapitel 6.4.1 vorgestellte Kristallstruktur zeigt, wird im vorliegenden Fall die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen $[\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]^-$ -Einheiten allerdings durch das sperrige und räumlich anspruchsvolle Kation $[n\text{-Bu}_4\text{N}]^+$ effektiv unterdrückt, was durch die großen intermolekularen Pt-Pt-Abstände von 8.17 Å verdeutlicht wird.

Während sich die Emissionsspektren von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Pulver und einer verdünnten THF-Lösung weitgehend gleichen, treten bezüglich der Emissionsquantenausbeuten und der Abklingdauern signifikante Unterschiede auf. Die Pulveremission weist

eine Quantenausbeute von $\phi_{PL} = 0.6$ auf und klingt mit einer Zeitkonstante von $\tau_{em} = 19.0 \mu\text{s}$ ab. In sauerstoffbefreiter Lösung ist die Quantenausbeute hingegen deutlich kleiner als 0.01 und die Abklingdauer beträgt nur etwa 260 ns.

Erniedrigung der Temperatur auf 77 K führt in beiden Fällen zu einer leichten Blauverschiebung der Emission (nicht gezeigt). Die Abklingdauern weichen nun deutlich weniger voneinander ab als bei Raumtemperatur und belaufen sich auf 17.1 μs (Pulver) und 21.5 μs (gefrorenes THF). Die Emissionseigenschaften von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ als Pulver und gelöst in THF sind in Tabelle 6-6 zusammengefasst. Die beobachteten Unterschiede werden in Kapitel 6.4.5 diskutiert.

Tabelle 6-6: Emissionseigenschaften von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ als Pulver und gelöst in THF ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$).

Substanz Lösungsmittel / Matrix	$[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$	
	Pulver	THF
$\lambda_{max}(300 \text{ K}) [\text{nm}]$	459	466
$\tau_{em}(300 \text{ K}) [\mu\text{s}]$	19.0	0.26
$\tau_{em}(77 \text{ K}) [\mu\text{s}]$	17.1	21.5
$\phi_{PL}(300 \text{ K})$	0.60	$\ll 0.01$
$k_r(300 \text{ K}) [\text{s}^{-1}]$	$3.2 \cdot 10^4$	*
$k_{nr}(300 \text{ K}) [\text{s}^{-1}]$	$2.1 \cdot 10^4$	*

* nicht hinreichend genau bestimmbar

6.4.3 Abklingverhalten in THF

Die ionische Verbindung $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ ist vollständig unlöslich in Alkanen wie *n*-Oktan und somit einer Tieftemperaturuntersuchung mittels hochauflösender Shpol'skii-Spektroskopie nicht zugänglich. Auch CH_2Cl_2 stellt in diesem Fall keine geeignete Matrix dar. Eine Analyse des temperaturabhängigen Abklingverhaltens erlaubt die Bestimmung wichtiger Eigenschaften des T_1 -Zustandes allerdings auch in Lösungsmitteln wie THF, in denen auch bei kryogenen Temperaturen nur stark inhomogen verbreiterte Spektren auftreten. Abbildung 6-27 zeigt die Emissionsabklingkurven von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ in THF bei Temperaturen von 1.2 K, 20 K und 100 K.

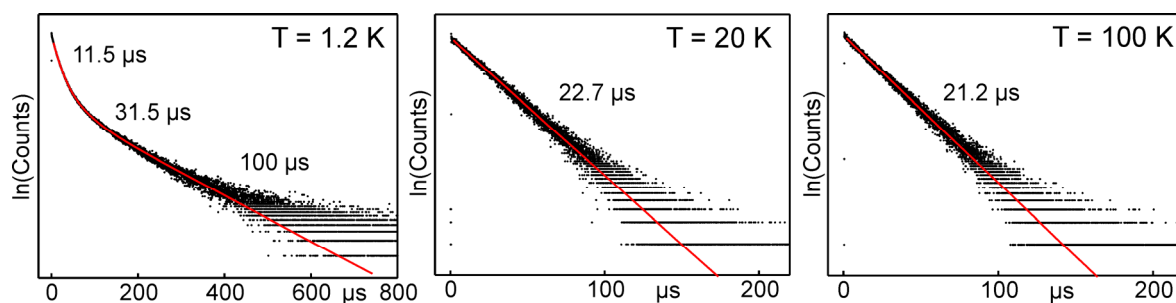


Abbildung 6-27: Emissionsabklingkurven von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] in THF (*c* ≈ 10⁻⁵ mol/L) bei *T* = 1.2 K, 20 K und 100 K. Anregung bei 355 nm, Detektion bei 460 nm.

Die Abklingkurve bei *T* = 1.2 K zeigt stark nicht-monoexponentielles Verhalten. Durch eine Kombination dreier Exponentialfunktionen ist eine akkurate Anpassung möglich, die ermittelten Zeitkonstanten belaufen sich auf 11.5 μs, 31.5 μs und 100 μs.^x Bei Erhöhung der Temperatur geht die Nicht-Monoexponentialität des Abklingens zurück, bei *T* = 20 K kann der Verlauf schließlich durch eine einzige Exponentialfunktion mit einer Zeitkonstante von 22.7 μs beschrieben werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt von THF bei 165 K führt nur zu geringfügigen Änderungen, als Beispiel ist die Abklingkurve bei *T* = 100 K mit einer Zeitkonstante von 21.2 μs in Abbildung 6-27 dargestellt.

Das deutlich nicht-monoexponentielle Abklingen bei *T* = 1.2 K deutet darauf hin, dass die Unterzustände I, II und III des emittierenden Triplettts *T*₁ bei dieser Temperatur nicht im thermischen Gleichgewicht vorliegen, sondern entsprechend ihrer ursprünglichen Besetzung nach elektronischer Anregung mit ihren individuellen Zerfallskonstanten emittieren. Spin-Gitter-Relaxations- (SLR-) Prozesse, die für die Thermalisierung der Subniveaus verantwortlich sind, laufen bei 1.2 K folglich sehr langsam ab. Wie in Kapitel 3.4 gezeigt wurde, wird die SLR bei dieser Temperatur durch den direkten Prozess dominiert, dessen Ratenkonstante proportional zur dritten Potenz des Energieabstandes zwischen den beteiligten Zuständen ist.^{196,200,201} Aus der bei 1.2 K sehr langsamen SLR und dem Auftreten dreier individueller Abklingdauern kann geschlossen werden, dass die Gesamtnullfeldaufspaltung der *T*₁-Subniveaus von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] vermutlich kleiner als 2 cm⁻¹ ist.

Bei Erhöhung der Temperatur werden die Spin-Gitter-Relaxations-Prozesse schneller. Da der direkte Prozess weitgehend temperaturunabhängig ist und der Orbach-Prozess einen zusätzlichen realen Zustand bei höherer Energie erfordert, wird die SLR bei höheren Temperaturen im vorliegenden Fall vermutlich durch den Raman-Prozess bestimmt. Beim

^x Eine zuverlässige Bestimmung der Zeitkonstanten von mehrfach exponentiellen Abklingkurven ist nur möglich, wenn sich die einzelnen Zeitkonstanten deutlich unterscheiden, was in der vorliegenden Situation nicht der Fall ist. Die Gültigkeit von Gleichung (6.6) zeigt allerdings, dass die ermittelten Werte physikalisch sinnvoll sind.

Vorliegen eines monoexponentiellen Abklingens, d.h. bei $T = 20$ K, kann von einer vollständigen Thermalisierung ausgegangen werden. Unter der Annahme einer kleinen Nullfeldaufspaltung von $< 2 \text{ cm}^{-1}$ gilt bei dieser Temperatur, dass $k_B T \gg \Delta E(ZFS)$. Gleichung (3.8) vereinfacht sich dann zu^{194,392,427}

$$\tau_{therm} = \frac{3}{k_I + k_{II} + k_{III}} = \frac{3}{\frac{1}{\tau_I} + \frac{1}{\tau_{II}} + \frac{1}{\tau_{III}}} \quad (6.6)$$

Ein Einsetzen der aus der nicht-monoexponentiellen Abklingkurve bei 1.2 K erhaltenen individuellen Abklingdauern $\tau_I = 100 \text{ } \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 31.5 \text{ } \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 11.5 \text{ } \mu\text{s}$ in Gleichung (6.6) führt zu einem Wert von $\tau_{therm} = 23.3 \text{ } \mu\text{s}$. Die gute Übereinstimmung dieses berechneten Wertes mit der gemessenen Abklingdauer bei 20 K von $22.7 \text{ } \mu\text{s}$ zeigt, dass die in Abbildung 6-27 bestimmten Komponenten der Abklingkurve bei 1.2 K in guter Näherung den individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus entsprechen, und dass die Annahme $k_B T \gg \Delta E(ZFS)$ bereits bei $T = 20$ K erfüllt ist.

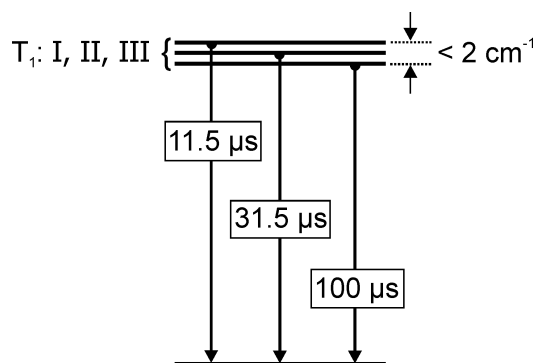


Abbildung 6-28: Energieniveaudiagramm des emittierenden Triplett-Zustandes von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ in THF.

Das resultierende Energieniveaudiagramm des T_1 von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ in THF ist in Abbildung 6-28 dargestellt. Laut der in Kapitel 3.2 vorgestellten empirischen Ordnungsskala^{42,75,167} ist der emittierende Zustand mit $\Delta E(ZFS) < 2 \text{ cm}^{-1}$ als weitgehend ligandenzentrierter Triplett (^3LC) mit nur geringen $^3\text{MLCT}$ -Anteilen zu klassifizieren.

6.4.4 Einkristallemission

Wie bereits im vorangehenden Kapitel erwähnt, ist die ionische Verbindung $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ unlöslich in n -Alkanen und somit ungeeignet für Matrixisolationsspektroskopie in Shpol'skii-Matrizen. Auch in einer CH_2Cl_2 -Matrix konnten keine hochaufgelösten Emissionsspektren erhalten werden. Geladene Übergangsmetallkomplexe können oftmals trotzdem durch hochauflösende optische Spektroskopie

bei kryogenen Temperaturen untersucht werden, falls Wirtsmatrizen zur Verfügung stehen, die eine vergleichbare Kristallstruktur aufweisen und somit die Bildung von Mischkristallen ermöglichen.^{189,220,357,428} Hierbei ist zu beachten, dass die elektronischen Übergänge der Wirtssysteme nicht im zu untersuchenden Spektralbereich liegen dürfen. Des Weiteren zeigen auch Einkristalle ionischer Komplexe in gewissen Fällen hochaufgelöste optische Spektren bei tiefen Temperaturen, sofern einige Chromophore im Kristall in so genannten X-Traps vorliegen.^{189,221,429} Die emittierenden Zustände der entsprechenden Emitter liegen hierbei energetisch tiefer als die der restlichen Moleküle und können isoliert untersucht werden.

Für $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ ist bisher keine geeignete Wirtsmatrix bekannt, weshalb die Emissionseigenschaften eines Einkristalls bei kryogenen Temperaturen untersucht wurden. Abbildung 6-29 zeigt die entsprechenden Emissionsspektren bei $T = 1.2\text{ K}$ und 4.2 K .

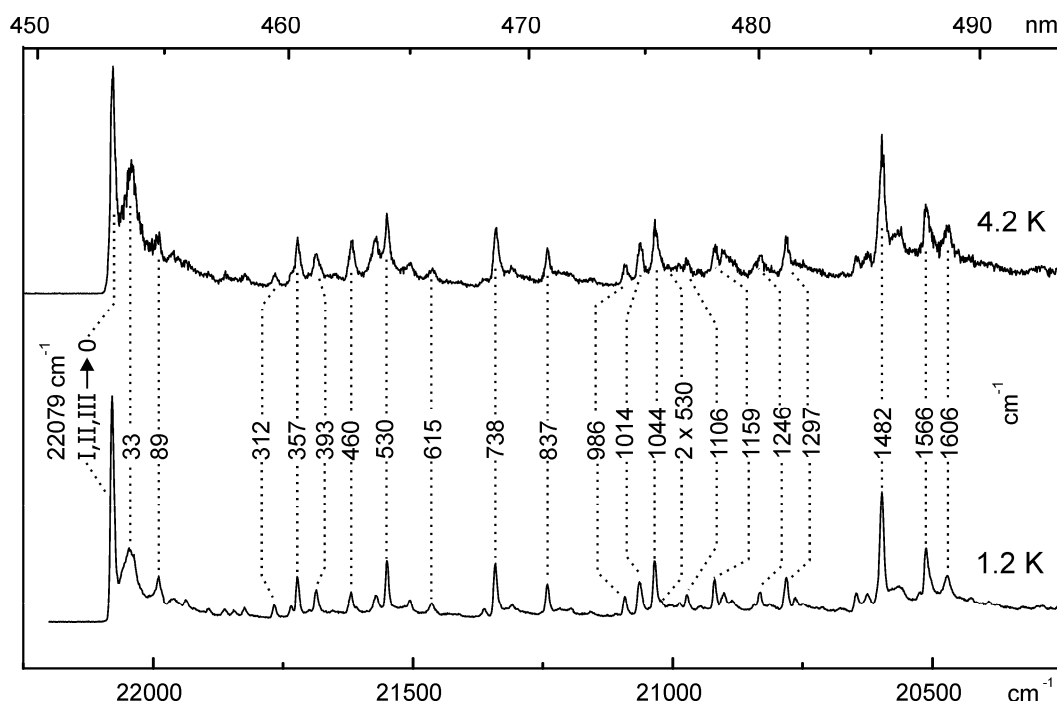


Abbildung 6-29: Emissionsspektren eines $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Einkristalls bei $T = 1.2\text{ K}$ und 4.2 K nach Anregung bei 355 nm .

Die hochenergetischste Linie bei 22079 cm^{-1} ist bei beiden Temperaturen am intensivsten. Da die Erhöhung der Temperatur nicht zum Herauswachsen einer zusätzlichen Bande führt und aufgrund des stark ligandenzentrierten Charakters des T_1 im Einkristall eine ähnlich geringe Nullfeldaufspaltung wie in THF angenommen werden kann (siehe Kapitel 6.4.3), wird diese Linie als elektronischer Übergang aller drei T_1 -Unterzustände in den S_0 -Grundzustand klassifiziert ($I, II, III \rightarrow 0$).

Bereits bei 1.2 K kann eine Phononenseitenbande mit Maxima bei 33 und 89 cm^{-1} rotverschoben zum elektronischen Ursprung beobachtet werden. Eine Ankopplung des

33 cm^{-1} Phonons kann auch im Falle der intensivsten vibronischen Null-Phononen-Linien gefunden werden. Temperaturerhöhung auf 4.2 K führt zum Anwachsen der relativen Intensität der Phononenseitenbanden und zu einer Erhöhung der Halbwertsbreite der Null-Phononen-Linien. Dies kann auf eine signifikante Wechselwirkung der in X-Traps vorliegenden $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Chromophore mit der unmittelbaren Einkristallumgebung zurückgeführt werden. Die Elektron-Phonon-Kopplung ist im vorliegenden Fall somit stärker als für die Shpol'skii-Systeme $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan. Allerdings können auch thermisch aktivierte Energietransferprozesse zu höher liegenden Traps als Ursache der Linienverbreiterung nicht ausgeschlossen werden.^{189,220}

Im Hinblick auf die Vibrationsmoden des Grundzustandes treten bei Temperaturerhöhung bis auf die erwähnte Erhöhung der Linienbreite keine drastischen Änderungen auf, bei 1.2 K und 4.2 K können jeweils dieselben Vibrationssatelliten beobachtet werden. Für die intensivsten dieser Moden ($530, 1044, 1297, 1482\text{ cm}^{-1}$) können zweite Glieder einer Progression gefunden werden, es handelt sich folglich um Franck-Condon-aktive Schwingungen. Ein in Kapitel 6.4.5.2 vorgestellter Vergleich mit der Vibrationssatellitenstruktur in der Emission der Subniveaus II/III von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan zeigt, dass eine Klassifizierung als Pt-(4,6-dFppy) Metall-Ligand-Moden bzw. Intra-(4,6-dFppy)-Moden gerechtfertigt ist.

Im Falle von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ (siehe Kapitel 6.2.2.4 und 6.3.2.3) konnte gezeigt werden, dass die Emission des jeweils niedrigsten T_1 -Unterzustandes I hauptsächlich vibronisch induziert ist und das entsprechende Spektrum bei 1.2 K durch intensive „false origins“ dominiert wird. Im vorliegenden Komplex unterscheiden sich die Vibrationssatellitenstrukturen bei 1.2 K und 4.2 K hingegen nicht. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die durch Franck-Condon-Aktivität gekennzeichneten Subniveaus II und III als Konsequenz der geringen Nullfeldaufspaltung schon bei 1.2 K signifikant thermisch besetzt sind und aufgrund ihrer höheren radiativen Desaktivierungsrate das Spektrum dominieren. Des Weiteren kann – wie für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 beobachtet (siehe Kapitel 5.3.3 und 5.4.3) – auch Subniveau I prinzipiell durch FC-Aktivität depopuliert werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei den nicht in Tabelle 6-8 (siehe Kapitel 6.4.5.2) aufgeführten Moden mit Energien von $312, 393, 460$ und 615 cm^{-1} um Herzberg-Teller-aktive Moden handelt. Eine Klärung dieses Sachverhaltes mittels zeitaufgelöster Emissionsmessungen mit unterschiedlichen Zeitfenstern nach dem Anregungspuls und unterschiedlichen Detektionsfenstern war nicht erfolgreich. Dies kann vermutlich wie im Falle von $[\text{Pt}(\text{bpy})_2](\text{ClO}_4)_2$ -Einkristallen²⁰¹ auf auch bei tiefen Temperaturen stattfindende Energietransferprozesse zurückgeführt werden.

6.4.5 Diskussion

6.4.5.1 Emissionseigenschaften in Lösung und im Festkörper

Pt(II)-Komplexe weisen im Festkörper oftmals deutlich andere photophysikalische Eigenschaften auf als in verdünnten Lösungen. Dies wird im Allgemeinen auf im Festkörper auftretende (starke) Wechselwirkungen benachbarter Pt-Atome durch Überlapp der 5d_{z²}, 6s und 6p_z-Orbitale^{267,417,419,422,423} sowie auf π -Stacking-Effekte der Liganden⁴²⁴⁻⁴²⁶ zurückgeführt. Im vorliegenden Fall verhindert das räumlich anspruchsvolle Gegenion [*n*-Bu₄N]⁺ die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen benachbarten [Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]⁻-Einheiten, wodurch die Festkörperemission der einer verdünnten Lösung gleicht. Während die Emission des Pulvers eine hohe Quantenausbeute von $\phi_{PL} = 0.6$ bei einer Abklingdauer von $\tau_{em} = 19.0 \mu s$ aufweist, ist die Photolumineszenzquantenausbeute einer verdünnten und sauerstoffbefreiten Lösung des Komplexes in THF allerdings weitaus kleiner als 0.01, auch die Abklingdauer ist mit 260 ns deutlich kürzer. Bei T = 77 K weichen die Abklingdauern hingegen weitaus weniger voneinander ab, es werden Werte von 17.1 μs (Pulver) und 21.5 μs (gefrorenes THF) gefunden (siehe Tabelle 6-6).

Analog zur Situation bei Pt(4,6-dFppy)(acac) (siehe Kapitel 6.2.3) kann die Emissionslöschung von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] in Lösung bei 300 K höchstwahrscheinlich auf die thermische Besetzung eines metallzentrierten dd*-Zustandes mit hoher nicht-radiativer Desaktivierungsrate zurückgeführt werden. Die hohe Quantenausbeute im Festkörper legt nahe, dass die Aktivierungsenergie zur Besetzung dieses Zustandes deutlich höher ist als in Lösung, weshalb die Pulveremission bei Raumtemperatur durch diesen Mechanismus kaum gelöscht wird. Wie in Kapitel 3.6.1 geschildert wurde, ist die Geometrie von Übergangsmetallkomplexen in dd*-Zuständen verglichen mit der im T₁-Zustand im Allgemeinen stark verzerrt.^{53,75,235} Als Konsequenz der Besetzung eines stark antibindenden Orbitals liegen im tiefsten ³dd*-Zustand von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] vermutlich verlängerte Pt-C- und/oder Pt-N-Bindungen sowie tetraedrische Verzerrungen vor. Beide Effekte führen zu einer Verringerung der Ligandenfeldstärke und damit zu einer Erniedrigung der ³dd*-Energie.

Während die entsprechenden Geometrieänderungen in einer „weichen“ Lösung durch eine relativ geringe Aktivierungsenergie erfolgen können, ist dies in der rigiden Festkörperstruktur nicht möglich. Die Aktivierungsenergie ist folglich deutlich höher, weshalb die Raumtemperaturemission nicht gelöscht wird. Eine entsprechende Argumentation dient auch zur Erklärung der höheren Emissionsquantenausbeute von Pt(4,6-dFppy)(acac) in einem PMMA-Film verglichen mit flüssiger Lösung (siehe Kapitel 6.2.3). Vergleichbare Effekte wurden außerdem für Ru(II)-Polypyridin-Komplexe in Polymermatrizen³⁹⁹ und anderen rigiden Medien wie Oxalatnetzwerken,⁴⁰⁰ Zeoliten⁴⁰¹ und Gläsern⁴⁰² beobachtet und mit ähnlichen Modellen begründet.

Aufgrund des stark ligandenzentrierten Charakters der $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Emission und der entsprechend ineffizienten Spin-Bahn-Kopplung überrascht die hohe Emissionsquantenausbeute im Festkörper von $\phi_{PL} = 0.6$ auf den ersten Blick etwas. Ein Vergleich mit anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexen zeigt allerdings, dass die radiative Rate von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Pulver bei Raumtemperatur mit $k_r = 3.2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ mehr als eine Größenordnung kleiner ist als die radiativen Raten der MLCT-Emitter $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ (siehe Kapitel 5.2) und auch deutlich geringer als die von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ (siehe Kapitel 6.2.1 und 6.4.5.2). Allerdings ist die nichtradiative Rate für $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ als Pulver bei 300 K mit $k_{nr} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ sehr klein. Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass lösche dd^* -Zustände bei Raumtemperatur in der Festkörperumgebung thermisch nicht erreichbar sind (siehe oben) und dass nichtradiative Desaktivierung durch Vibrationslöschung aufgrund der hohen Emissionsenergie von fast 22000 cm^{-1} ineffektiv ist (Energilückenregel, siehe Kapitel 3.6.2). Somit resultiert im Festkörper trotz nur mäßig effizienter Spin-Bahn-Kopplung und einer relativ geringen gemittelten radiativen Rate blaue Emission von hoher Quantenausbeute.

6.4.5.2 Vergleich mit $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$

Elektronische Eigenschaften

In Tabelle 6-7 werden wichtige photophysikalische Eigenschaften von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ mit denen von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ verglichen.

Tabelle 6-7: Gegenüberstellung wichtiger photophysikalischer Eigenschaften von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$.

Substanz	$[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$	$\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$
$\lambda_{max}(300 \text{ K}) [\text{nm}]^*$	466	467
$\Delta E(\text{ZFS}) [\text{cm}^{-1}]$	$< 2^*$	8.3^{**}
$\tau_{therm}(300 \text{ K}) [\mu\text{s}]^\#$	23.3^*	7.6^{**}
$k_r(300 \text{ K}) [\text{s}^{-1}]$	$3.2 \cdot 10^{4\dagger}$	$7.7 \cdot 10^{4*}$
$\phi_{PL}(300 \text{ K})^*$	$<< 0.01$	0.02

* in THF ** in n -Oktan $^\#$ berechnet aus den individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus

† im Festkörper

Eine Analyse der Unterschiede ermöglicht Rückschlüsse auf den Einfluss der jeweiligen Hilfsliganden. Diese unterscheiden sich deutlich in ihrer Ligandenfeldstärke, die für CN^- -weitaus größer ist als für (acac). Der Ligandenfeldtheorie^{176,177} entsprechend sollten die π - und π^* -Orbitale des chromophoren (4,6-dFppy)-Liganden sowie die daraus resultierenden

LC-Zustände in beiden Komplexen in erster Näherung gleiche Energien aufweisen, während die MLCT- und LF- (dd^{*}-) Zustände in [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] aufgrund der größeren d-Orbital-Aufspaltung bei höherer Energie erwartet werden können.

Die Emissionsmaxima bei 300 K sind für beide Verbindungen nahezu identisch. Bereits hieraus kann geschlossen werden, dass die emittierenden Zustände in beiden Komplexen weitgehend ligandenzentriert sind, da hohe MLCT-Anteile als Konsequenz obiger Aussagen zu einer Blauverschiebung der [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂]-Emission führen würden.

Ein Vergleich der ermittelten Nullfeldaufspaltungen ermöglicht allerdings weiterführende Aussagen: Werte von < 2 bzw. 8.3 cm⁻¹ sind charakteristisch für geringe bzw. mäßige ³MLCT-Beimischungen zum tiefsten ³LC-Zustand durch Konfigurationswechselwirkung. Aufgrund der größeren Energiedifferenz zwischen ³LC und ³MLCT ist die MLCT-Beimischung für [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] geringer als für Pt(4,6-dFppy)(acac), was sich auch in der kleineren Nullfeldaufspaltung widerspiegelt. Die geringere Effizienz der (indirekten) Spin-Bahn-Kopplung (siehe Kapitel 4.4) bewirkt für den Cyanidkomplex außerdem eine längere thermalisierte Abklingdauer der T₁-Subniveaus bei 300 K und eine geringere gemittelte radiative Desaktivierungsrate bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 6-7). Die von der Ligandenfeldtheorie vorhergesagte Destabilisierung der MLCT-Zustände durch die CN⁻-Liganden verglichen mit dem Einfluss des (acac)-Liganden kann somit experimentell bestätigt werden und führt zu einem geringeren MLCT-Charakter des T₁ von [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] verglichen mit dem emittierenden Triplett von Pt(4,6-dFppy)(acac).

Eine Gegenüberstellung der Emissionsquantenausbeuten in flüssiger THF-Lösung zeigt allerdings, dass diese einfachen ligandenfeldtheoretischen Überlegungen im Hinblick auf metallzentrierte LF- (dd^{*}-) Zustände *nicht* erfolgreich sind: Die vorhergesagte Destabilisierung der LF-Zustände durch die CN⁻-Liganden sollte in [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] zu einer höheren Aktivierungsenergie des tiefsten ³dd^{*}-Zustandes als im Falle von Pt(4,6-dFppy)(acac) führen. In beiden Fällen sind die entsprechenden Aktivierungsenergien bisher nicht bekannt, die deutlich geringere Emissionsquantenausbeute für den ionischen Komplex zeigt aber, dass vermutlich das Gegenteil dieser Annahme zutreffend ist. Allerdings beruht die beschriebene Destabilisierung der LF-Zustände durch die CN⁻-Liganden verglichen mit dem (acac)-Liganden auf einer Beibehaltung der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie der Komplexe. Die Erläuterungen in den Kapiteln 6.2.3 und 6.4.5.1 zeigen, dass dies für beide Verbindungen in flüssiger Lösung vermutlich aufgrund tetraedrischer Verzerrungen nicht zutrifft. Unter Umständen ist diese Verzerrung für [*n*-Bu₄N][Pt(4,6-dFppy)(CN)₂] stärker ausgeprägt als für Pt(4,6-dFppy)(acac), was zu einer in ersterem Fall geringeren Energie der LF-Zustände führen würde.

Des Weiteren liegen in Übergangsmetallkomplexen mit Cyanid-Liganden oftmals signifikante Rückbindungen in unbesetzte π^* -Orbitale vor.¹⁷⁸ Quantenmechanische Rechnungen für $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ haben gezeigt, dass diese die energetische Reihenfolge und die Energien der Pt-d-Orbitale stark beeinflussen können.³⁰⁸ Entsprechende Effekte könnten auch zu den Ursachen der geringen Emissionsquantenausbeute von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ in Lösung verglichen mit $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ beitragen. Anhand der bisher vorliegenden experimentellen Daten kann eine über Spekulationen hinausreichende Erklärung an dieser Stelle allerdings nicht gegeben werden.

Vibronische Eigenschaften

In Tabelle 6-8 werden die in Emission beobachteten Energien Franck-Condon-aktiver Fundamentalschwingungen des elektronischen Grundzustandes eines $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Einkristalls mit denen von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan verglichen. Die Zuordnung wurde dabei anhand der auftretenden Vibrationsmuster und Intensitätsverhältnisse getroffen.

Tabelle 6-8: *Energien (in cm^{-1}) Franck-Condon-aktiver Grundzustandsmoden in der Emission eines Einkristalls von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ und von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan.*

$[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$	$\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$
357	371
530	530
738	743
837	858
986	990
1014	1022
1044	1056
1159	1171
1246	1261
1297	1310
1482	1497
1566	1570
1606	1620

Ein Vergleich der korrelierbaren Moden macht deutlich, dass die Vibrationsenergien für den $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Einkristall nahezu in allen Fällen deutlich geringer sind als für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in *n*-Oktan. Dies hängt vermutlich mit dem anionischen Charakter der $[\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]^-$ -Einheit zusammen: Falls die zusätzliche negative Ladung im elektronischen Grundzustand zumindest teilweise antibindende π^* -Orbitale des (4,6-dFppy)-Liganden besetzt, würde dies zu einer Verringerung der Kraftkonstanten der

entsprechenden Vibrationsmoden führen und die geringeren Schwingungsenergien als im Falle des neutralen Pt(4,6-dFppy)(acac) erklären. Eine vergleichbare Situation wurde für die Liganden-Vibrationsmoden von (bpy)⁻ in Li(bpy) verglichen mit denen von (bpy) in [Ru(bpy)₃]²⁺ 430 und [Os(bpy)₃]²⁺ 431 gefunden. Auch in diesen Fällen sind sämtliche Vibrationsenergien des anionischen Liganden geringer.

7. Pt(II)-Komplexe mit dreizähnigen Liganden

7.1 Vorbemerkungen

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass Pt(II)-Komplexe mit zweizähnigen N[^]C-koordinierenden cyclometallisierenden Liganden vor allem im blauen Spektralbereich in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur oftmals nur sehr geringe Emissionsquantenausbeuten aufweisen. Dies wurde auf die effiziente thermische Besetzung löschender metallzentrierter dd^{*}-Zustände zurückgeführt, die starke Verzerrungen verglichen mit den Komplexgeometrien im Grundzustand S₀ und im emittierenden T₁-Zustand aufweisen. Eine nahe liegende Möglichkeit, die Molekülrigidität zu erhöhen und entsprechende Verzerrungen zu erschweren, ist die Verwendung von dreizähnigen cyclometallisierenden Liganden. Je nach Reihenfolge und Anzahl der über carbanionische C-Atome oder N-Atome an das Pt(II)-Zentralion koordinierenden aromatischen Ringe muss hierbei zwischen C[^]N[^]N-, C[^]N[^]C-, und N[^]C[^]N-Komplexen unterschieden werden. Während die Vertreter der ersteren beiden Kategorien bei Raumtemperatur bis auf wenige Ausnahmen⁴³²⁻⁴³⁴ meist nur schwach^{267,435,436} oder gar nicht emittieren,^{437,438} weisen Pt(II)-N[^]C[^]N-Komplexe oftmals außergewöhnlich hohe Phosphoreszenzquantenausbeuten und relativ kurze Emissionsabklingdauern auf.^{265,370,439-441}

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Emissionseigenschaften sowie einer hohen thermischen Stabilität und guten Sublimierbarkeit sind diese Komplexe als Emittier in durch Vakuumsublimation produzierten OLEDs geeignet. Da der Emissionsbereich der monomeren Materialien durch verschiedene funktionelle Gruppen am N[^]C[^]N-Liganden über einen weiten Spektralbereich verschoben werden kann, konnten unter Verwendung von geringen Emittierkonzentrationen effiziente blau bis gelb emittierende OLEDs hergestellt werden.^{120,442,443} Manche dieser Verbindungen zeigen außerdem im Festkörper eine durch Pt-Pt-Wechselwirkungen und π -Stacking-Effekte bedingte niederenergetische Aggregatmission von hoher Quantenausbeute. Dies konnte für im roten bzw. nah-infraroten Spektralbereich emittierende OLEDs genutzt werden, indem Emissionsschichten mit 100 % Komplexkonzentration eingesetzt wurden.^{120,444,445} Die in Kapitel 2.5 beschriebene Excimerenbildung der Komplexe in Polymermatrizen erwies sich als vorteilhaft für weiß emittierende OLEDs, da eine ausgewogene Kombination aus Monomer- und Excimeremission mancher Pt(II)-N[^]C[^]N-Komplexe nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich abdeckt.^{119,120,123} Interessanterweise stimmt die OLED-Emission in bestimmten Emittierkonzentrationen gut mit dem Absorptionsspektrum des für

die Photosynthese verantwortlichen Chlorophylls überein, entsprechende Devices haben sich als außergewöhnlich effiziente Lichtquellen für die Züchtung von Grünpflanzen erwiesen.⁴⁴⁶ Des Weiteren konnten Pt(II)-N[^]C[^]N-Komplexe für zeitaufgelöste Emissions-Abbildungs-Mikroskopie (*time-resolved emission imaging microscopy*, TREM) in lebenden Zellen⁴⁴⁷ sowie als effiziente Sensoren für Sauerstoff⁴⁴⁸ und Metallionen⁴⁴⁹ verwendet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pt(II)-Komplexe mit dreizähligen N[^]C[^]N-koordinierenden Liganden sind in Abbildung 7-1 dargestellt. Detaillierte photo-physikalische Charakterisierungen von Pt(dpyb)Cl (dpyb = 1,3-Di(2-Pyridyl)-Benzol)) und Pt(4,6-dFdpyb)Cl (4,6-dFdpyb = 1,3-Di(2-Pyridyl)-4,6-Difluorobenzol)) sollen zeigen, inwiefern sich die Emissionseigenschaften der Verbindungen von den in Kapitel 6 untersuchten und durch zweizählige N[^]C-Liganden koordinierten Komplexen Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(ppy)(acac) unterscheiden. Hierbei sollen insbesondere die elektronischen und vibronischen Eigenschaften sowie die Lage quenchender Zustände in beiden Substanzklassen gegenübergestellt werden.

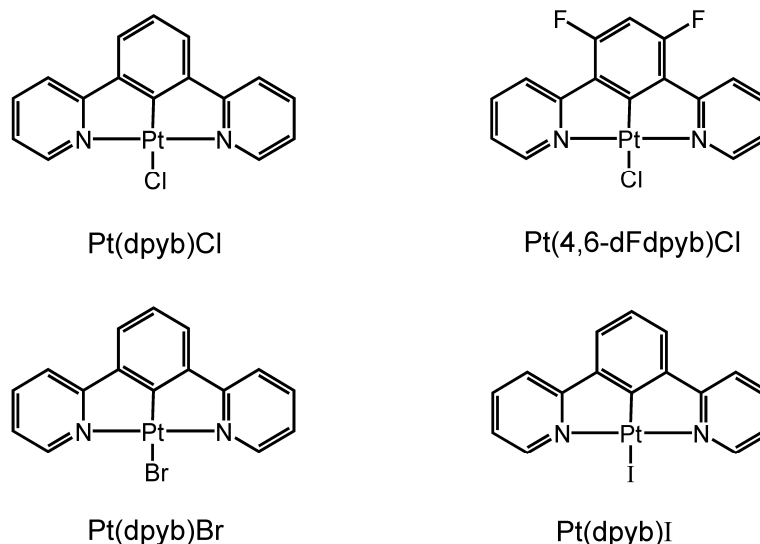


Abbildung 7-1: Strukturen der untersuchten Pt(II)-Komplexe mit N[^]C[^]N-koordinierenden dreizähligen Liganden.

Pt(dpyb)Cl wurde bereits mehrmals durch quantenmechanische Rechnungen untersucht.^{186,440,449} Sämtliche dieser theoretischen Arbeiten kommen zu dem Schluss, dass der Cl-Ligand signifikanten Anteil an den höchsten besetzten Molekülorbitalen hat und somit einen deutlichen Einfluss auf den emittierenden T₁-Zustand ausüben könnte.

Um diese Fragestellung auch auf experimenteller Basis zu analysieren, wurde der Halogenligand an der vierten Koordinationsstelle des Pt(II)-Zentrums systematisch variiert. Mittels gegenüberstellender spektroskopischer Untersuchungen von Pt(dpyb)Cl,

Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I sollen mögliche Auswirkungen der verschiedenen Halogenliganden auf die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen analysiert werden. Teile der in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht und sind in Referenz 450 zu finden.

7.2 Pt(dpyb)Cl

Pt(dpyb)Cl wurde erstmals 1999 von Cardenas *et. al.* synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert.⁴⁵¹ Die photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes wurden allerdings erstmals im Jahr 2003 von Williams *et. al.* untersucht.⁴³⁹ Hierbei zeigte sich, dass die Verbindung in konzentrierten Lösungen Excimere bildet, die wie das Monomer eine außergewöhnlich hohe Emissionsquantenausbeute aufweisen. In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde Pt(dpyb)Cl in sehr geringen Konzentrationen eingesetzt, so dass die Excimerenbildung vernachlässigbar ist und nicht weiter behandelt wird. OLED-Anwendungen des Komplexes finden sich in den Referenzen 120 und 443-445.

7.2.1 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 7-2 zeigt das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Pt(dpyb)Cl in CH₂Cl₂ ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 300$ K. Die Zuordnung der Banden erfolgt in Analogie zu den in Kapitel 6 untersuchten Pt(II)-Komplexen mit zweizähligen Liganden sowie zu bereits publizierten Raumtemperaturuntersuchungen von Pt(dpyb)Cl.^{439,441}

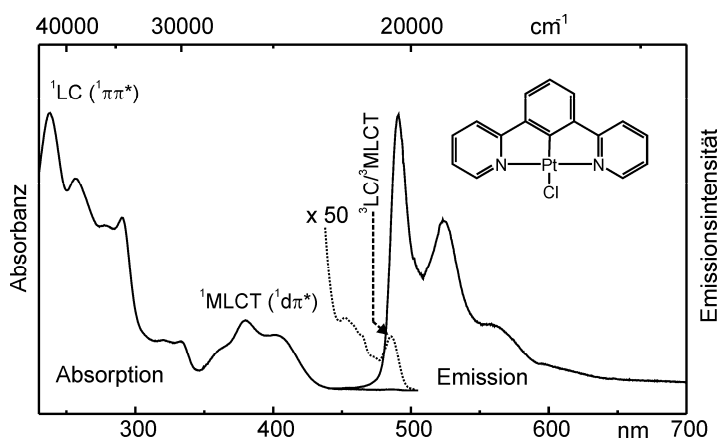


Abbildung 7-2: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pt(dpyb)Cl bei $T = 300$ K in CH₂Cl₂ ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Das Absorptionsspektrum ist im Bereich schwacher Absorbance um den Faktor 50 vergrößert.

Die hochenergetischen Absorptionsbanden unter etwa 350 nm (28570 cm^{-1}) entsprechen Übergängen in ^1LC - ($^1\pi\pi^*$ -) Zustände des chromophoren (dpyb)-Liganden. Die intensiven Banden bei niedrigerer Energie treten hingegen nicht im Absorptionsspektrum des freien (dpyb)-Liganden auf⁴⁴⁹ und können somit Übergängen in Singulett-Zustände mit signifikantem MLCT-Charakter zugeordnet werden. Der Charge-Transfer-Charakter dieser Banden wird durch ihre ausgeprägte negative Solvatochromie unterstrichen.⁴³⁹ Im 50-fach vergrößerten Spektrum werden die Absorptionen des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 sichtbar, der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ liegt bei 485 nm (20600 cm^{-1}).

Das Emissionsspektrum ist strukturiert und durch relativ schmale Banden gekennzeichnet. Das dem elektronischen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ entsprechende Maximum liegt bei 491 nm (20350 cm^{-1}), die Stokes-Verschiebung beträgt folglich etwa 250 cm^{-1} . Eine weitere Emissionsbande mit einem Maximum bei 525 nm (19050 cm^{-1}) liegt bei etwa 1300 cm^{-1} niedrigerer Energie als die dem elektronischen Übergang entsprechende Bande und kann somit überlappenden Intra-Ligand-Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes zugeordnet werden. Die Emissionsquantenausbeute in sauerstoffbefreier Lösung beträgt $\phi_{PL} = 0.71$, bei einer Abklingdauer von $\tau_{em} = 4.9\text{ }\mu\text{s}$.

In einem geringprozentig dotierten PMMA-Film ändert sich der Emissionsbereich gegenüber einer CH_2Cl_2 -Lösung kaum, das Maximum liegt bei 490 nm. Die Emissionsquantenausbeute ist mit 0.85 sehr hoch, die Abklingdauer beträgt $6.2\text{ }\mu\text{s}$. Die Emissionseigenschaften von Pt(dpyb)Cl in CH_2Cl_2 und in PMMA bei Raumtemperatur sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Photophysikalische Daten der Emission von Pt(dpyb)Cl in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$) und als Film in PMMA ($c \approx 1\text{ Gewichts-\%}$) bei $T = 300\text{ K}$.

Substanz Lösungsmittel / Matrix	Pt(dpyb)Cl	
	CH_2Cl_2	PMMA
λ_{max} [nm]	491	490
τ_{em} [μs]	4.9	6.2
ϕ_{PL}	0.71	0.85
k_r [s^{-1}]	$1.4 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$
k_{nr} [s^{-1}]	$5.9 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^4$

7.2.2 Hochauflösende Spektroskopie in *n*-Oktan

Aufgrund des Fehlens eines β -Diketonatoliganden wie (acac) ist die Löslichkeit von Pt(dpyb)Cl in Alkanen wie *n*-Oktan weitaus schlechter als im Falle von Pt(4,6-

dFppy)(acac) und Pt(ppp)(acac) (siehe Kapitel 6.2.2 und 6.3.2). Durch Behandlung einer Pt(dpyb)Cl / *n*-Oktan-Suspension mit Ultraschall und anschließende Abfiltrierung ungelöster Bestandteile konnte trotzdem eine ausreichend hoch konzentrierte und für Tieftemperaturspektroskopie geeignete Lösung hergestellt werden. Vorteilhafterweise tritt im Shpol'skii-System Pt(dpyb)Cl / *n*-Oktan nur eine intensive Einbaulage auf, weshalb bei Emissionsmessungen auf selektive Anregung der Probe verzichtet werden konnte.

7.2.2.1 Elektronische Ursprünge

Abbildung 7-3 zeigt Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan bei verschiedenen Temperaturen (a) sowie Emissionsspektren bei $T = 14$ K und verschiedenen externen magnetischen Feldern (b).

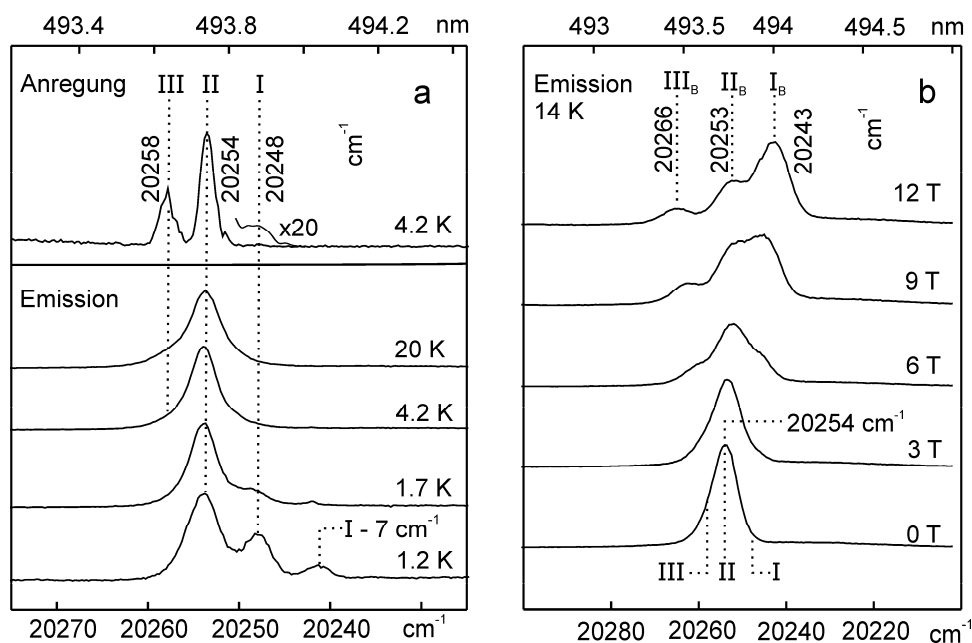


Abbildung 7-3: Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan. (a) Anregungsspektrum bei $T = 4.2$ K und Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen. (b) Emissionsspektren bei $T = 14$ K und verschiedenen Flussdichten eines externen magnetischen Feldes. Detektion des Anregungsspektrums bei 19570 cm^{-1} ($\text{II} \rightarrow 0 + 684 \text{ cm}^{-1}$), Anregung für die Emissionsspektren bei 355 nm . Das Anregungsspektrums ist in dem gekennzeichneten Bereich um den Faktor 20 vergrößert.

Bereits ohne externes Magnetfeld können die Ursprünge der drei Subniveaus des emittierenden T_1 -Zustandes identifiziert werden (Abbildung 7-2a). Der Übergang $\text{I} \leftrightarrow 0$ zwischen dem tiefsten Subniveau I und dem Singulett-Grundzustand 0 bei 20248 cm^{-1} kann in Anregung mit nur sehr geringer Intensität detektiert werden und tritt auch in Emission nur bei 1.2 K eindeutig in Erscheinung, was auf eine sehr geringe Oszillatorstärke hindeutet. Die bei 20254 und 20258 cm^{-1} liegenden elektronischen

Ursprünge der höher liegenden Unterzustände II und III können in Anregung mit einem den relativen Oszillatorstärken entsprechenden Intensitätsverhältnis von $Int(0 \rightarrow II) / Int(0 \rightarrow III) = 2.3$ beobachtet werden. Die höhere Erlaubtheit des Überganges $II \leftrightarrow 0$ drückt sich auch im Emissionsverhalten aus. Die Bande $II \rightarrow 0$ dominiert im gesamten untersuchten Temperaturbereich die Emission, während die Bande $III \rightarrow 0$ selbst bei ausreichender thermischer Energie nur als Schulter auftritt. Wie in Kapitel 7.2.2.3 gezeigt wird, ist die relativ hohe Intensität der elektronischen Übergangsbande $II \rightarrow 0$ bei 1.2 K sowohl auf eine bereits bei dieser Temperatur stattfindende thermische Rückbesetzung aus Subniveau I als auch auf relativ langsame Spin-Gitter-Relaxations-Prozesse zurückzuführen. Eine bei 1.2 K zusätzlich auftretende schwache Bande bei 20241 cm^{-1} wird als lokales Phonon interpretiert, das mit einer Schwingungsenergie von 7 cm^{-1} selektiv in der Emission von Unterzustand I auftritt. Diese Klassifizierung wird durch in Kapitel 7.2.2.3 vorgestellte zeitaufgelöste Emissionsmessungen unterstrichen.

Für eine Verifizierung der gegebenen Zuordnung der beobachteten Banden wurden Emissionsmessungen bei verschiedenen Flussdichten eines externen Magnetfeldes durchgeführt (Abbildung 7-2b). Um eine ausreichende thermische Besetzung aller T_1 -Subniveaus zu gewährleisten, wurde hierfür eine Temperatur von 14 K gewählt. Die Zeeman-Mischung der Wellenfunktionen der drei Unterzustände führt zu deutlichen Veränderungen der Emission mit steigender Magnetfeldstärke. Die im Nullfeld auftretende Gesamtaufspaltung der Subniveaus von 10 cm^{-1} (Abbildung 7-2a) vergrößert sich bei $B = 12 \text{ T}$ auf einen Wert von 23 cm^{-1} . Die in letzterem Fall deutlich erkennbaren drei Linien und das auftretende typische Zeeman-Aufspaltungsmuster zeigen, dass es sich in der Tat um die magnetfeldgestörten Ursprünge des T_1 -Zustandes *einer* Einbaulage handelt. Des Weiteren können deutliche Veränderungen der Oszillatorstärken der jeweiligen Übergänge beobachtet werden: Während Ursprung I ohne äußeres Magnetfeld nur bei sehr tiefen Temperaturen schwach emittiert (siehe Abbildung 7-2a), ist der entsprechende magnetfeldgestörte Ursprung I_B bei $B \geq 9 \text{ T}$ die intensivste Emissionsbande.

7.2.2.2 Abklingverhalten

Die unterschiedlichen Oszillatorstärken der elektronischen Übergänge aus den verschiedenen T_1 -Subniveaus von Pt(dpyb)Cl in den S_0 -Grundzustand wirken sich auch auf die individuellen Abklingdauern der Unterzustände aus. Abbildung 7-4 zeigt Emissionsabklingkurven bei 1.2 K nach Detektion der Emission bei 19806 cm^{-1} an einem Herzberg-Teller-aktiven Vibrationsatelliten in der Emission von Subniveau I ($I - 442 \text{ cm}^{-1}$, siehe auch Kapitel 7.2.2.3) (a) und bei 20254 cm^{-1} am rein elektronischen Übergang $II \rightarrow 0$ (b). Die Abklingkurve in (a) ist monoexponentiell mit einer Zeitkonstante von $49.4 \text{ }\mu\text{s}$, während in (b) biexponentielles Abklingen mit Zeitkonstanten von 300 ns und $49.4 \text{ }\mu\text{s}$ detektiert wird. In beiden Fällen kann die lange Komponente der thermalisierten Abklingdauer der T_1 -Subniveaus zugeordnet werden, während die in (b) gefundene kurze

Komponente hauptsächlich durch Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Niveaus II und I bestimmt wird (siehe unten).

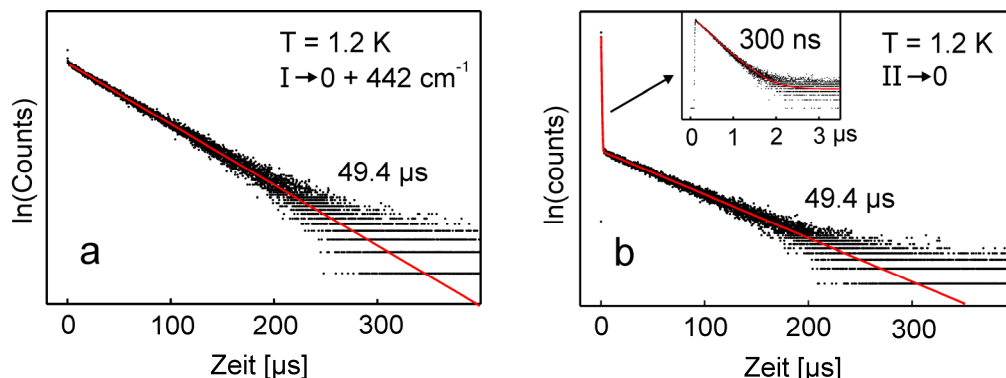


Abbildung 7-4: Emissionsabklingkurven von Pt(dpyb)Cl in n-Oktan bei $T = 1.2\text{ K}$ nach Anregung bei 355 nm . Detektion der Emission am Vibrationssatelliten I - 442 cm^{-1} (19806 cm^{-1}) (a) bzw. am elektronischen Übergang II \rightarrow 0 (20254 cm^{-1}) (b).

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, führt Temperaturerhöhung zu einer zunehmenden thermischen Besetzung der höher liegenden Subniveaus II und III, die durch eine höhere Erlaubtheit bezüglich des Überganges in den S_0 gekennzeichnet sind. Dies drückt sich in der in Abbildung 7-5a dargestellten starken Verringerung der thermalisierten Emissionsabklingdauer bei Erhöhung der Temperatur aus. Zur Ermittlung der individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus durch eine Anpassung von Gleichung (3.8) an den experimentellen Verlauf wurden die bereits aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{II-I} = 5.7\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III-I} = 9.9\text{ cm}^{-1}$ nicht variiert. Aus dem Fit (durchgezogene Linie in Abbildung 7-5a) resultieren die individuellen Abklingdauern $\tau_I = 51.4\text{ μs}$, $\tau_{II} = 1.9\text{ μs}$ und $\tau_{III} = 4.5\text{ μs}$. Die für Zustand I bestimmte Abklingdauer ist etwas länger als die bei 1.2 K gemessene thermalisierte Systemabklingdauer. Dies zeigt, dass der eine deutlich kürzere Abklingdauer aufweisende Zustand II bereits bei dieser Temperatur in geringem Maße thermisch rückbesetzt wird, was durch in Kapitel 7.2.2.3 vorgestellte zeitaufgelöste Emissionsmessungen bestätigt wird.

Aus den Abklingdauern ergibt sich ein Verhältnis der Gesamtdesaktivierungsraten der Niveaus II und III von $k_{II} / k_{III} = 2.4$. Durch die ausgezeichnete Übereinstimmung dieses Wertes mit dem aus hochaufgelösten Anregungsspektren bestimmten Oszillatorstärkenverhältnis der entsprechenden elektronischen Übergänge von 2.3 kann auf vergleichbare radiative und nichtradiative Desaktivierungsmechanismen der beiden Subniveaus geschlossen werden. Da der elektronische Übergang $0 \rightarrow I$ in Anregung nur extrem schwach detektierbar ist (siehe Abbildung 7-3), können Aussagen über unterschiedliche Desaktivierungsmechanismen von Subniveau I an dieser Stelle nicht getroffen werden. Hierzu sei auf die Untersuchungen der Vibrationssatellitenstrukturen in Emission in Kapitel 7.2.2.3 verwiesen.

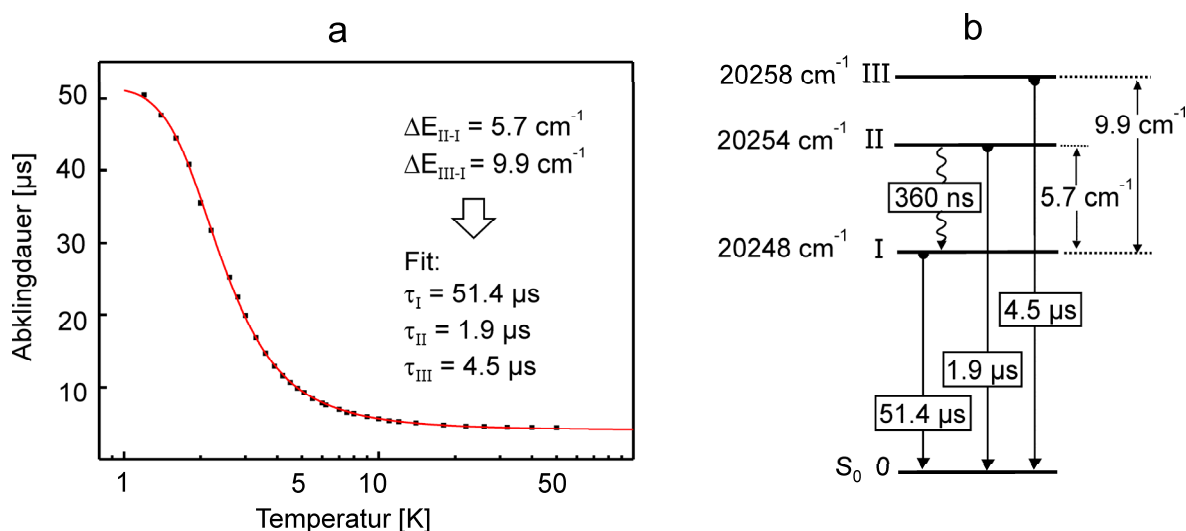


Abbildung 7-5: (a) Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten, die aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden dabei nicht variiert. Anregung bei 355 nm, Detektion der Emission am elektronischen Übergang $II \rightarrow 0$ (20254 cm^{-1}). (b) Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes. Die Spin-Gitter-Relaxations-Zeit bezieht sich auf eine Temperatur von 1.2 K.

Wie im Fall von Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(pppy)(acac) (siehe Kapitel 6.2.2.3 und 6.3.2.2) wird die bei Detektion auf dem Übergang $II \rightarrow 0$ auftretende Spin-Gitter-Relaxation in Pt(dpyb)Cl bei $T = 1.2 \text{ K}$ durch den direkten Prozess bestimmt (Abbildung 7-4b). Unter der Annahme, dass Aufwärtsprozesse bei dieser Temperatur vernachlässigbar sind, kann für den SLR-Prozess $II \rightarrow I$ bei 1.2 K nach Korrektur der gemessenen kurzen Abklingkomponente bezüglich der individuellen Abklingdauer τ_{II} durch Gleichung (6.2) eine Zeitkonstante von $\tau_{SLR}(II \rightarrow I) = 360 \text{ ns}$ angegeben werden.

Abbildung 7-5b zeigt zusammenfassend das Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan. Die Gesamt nullfeldaufspaltung $\Delta E(\text{ZFS})$ von etwa 10 cm^{-1} liegt in der Größenordnung der für Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(pppy)(acac) ermittelten Werte und ist charakteristisch für einen emittierenden Triplet von hauptsächlich liganden-zentriertem Charakter mit moderaten $^3\text{MLCT}$ -Anteilen. Für weiterführende Vergleiche der photophysikalischen Eigenschaften von Pt(dpyb)Cl mit den erwähnten Pt(II)-N $^{\wedge}$ C-Komplexen sei auf Kapitel 7.4 verwiesen.

7.2.2.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 7-6 zeigt zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan bei $T = 1.2$ K und 4.2 K. Der Bereich der bereits in Kapitel 7.2.2.1 diskutierten elektronischen Ursprünge ist zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab wiedergegeben.

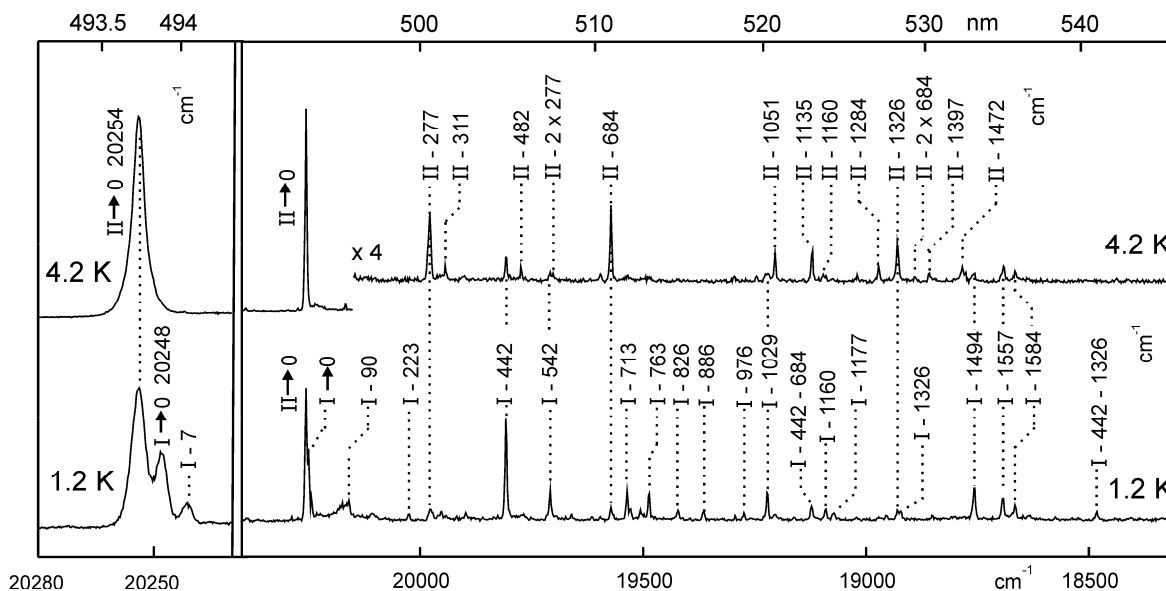


Abbildung 7-6: Zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan bei $T = 1.2$ K und 4.2 K nach Anregung bei 355 nm. Im gekennzeichneten Bereich wurde die Intensität um den Faktor 4 vergrößert. Der Bereich der elektronischen Ursprünge ist zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab wiedergegeben.

Das Emissionsspektrum bei 1.2 K setzt sich aus Beiträgen der Subniveaus I und II zusammen, während bei 4.2 K hauptsächlich Emission aus Zustand II auftritt. Die unterschiedlichen Vibrationssatellitenstrukturen bei beiden Temperaturen machen deutlich, dass die beiden Subniveaus durch verschiedene radiative Desaktivierungsmechanismen entvölkert werden. Die Vibrationssatelliten der Grundzustandsschwingungen in der Emission von II sind deutlich weniger intensiv als der entsprechende elektronische Ursprung, außerdem können für die intensivsten Fundamentalmoden mit Energien von 277, 684, 1051 und 1326 cm^{-1} schwache zweite Progressionsglieder gefunden werden. Es handelt sich hierbei folglich um Franck-Condon-aktive Moden, der Huang-Rhys-Parameter kann zu $S \approx 0.1$ bestimmt werden. Unter der Annahme ähnlicher Huang-Rhys-Parameter für die anderen in der Emission von II auftretenden Moden können die vermuteten zweiten Glieder einer Franck-Condon-Progression nicht vom spektralen Untergrund unterschieden werden, ein endgültiger Nachweis von FC-Aktivität kann für diese Moden folglich nicht erbracht werden.

Bei 1.2 K treten neben den intensivsten Satelliten der FC-Moden in der Emission von Zustand II zahlreiche andere Vibrationssatelliten auf, die dem tiefsten T_1 -Subniveau I

zugeordnet werden können. Die intensivste dieser Linien mit einer Schwingungsenergie von 442 cm^{-1} ist von höherer Intensität als der elektronische Ursprung I. Die entsprechende Mode bildet keine Progressionen, allerdings können im 1.2 K-Spektrum Kombinationen mit den intensivsten in der Emission von Subniveau II auftretenden FC-aktiven Moden gefunden werden. Aufgrund dieser Beobachtungen und der geringen Dipolerlaubtheit des elektronischen $I \leftrightarrow 0$ -Überganges wird die entsprechende Mode als Herzberg-Teller-aktiv klassifiziert. Höchstwahrscheinlich trifft eine entsprechende Zuordnung auch auf die anderen in der Emission von Zustand I auftretenden Moden zu. Die meisten dieser Fundamentalschwingungen haben Energien $> 600\text{ cm}^{-1}$. Da direkte spin-vibronische Kopplung hauptsächlich bei niederenergetischeren Moden im Metall-Ligand-Schwingungsbereich aktiv ist, ist im Falle der entsprechenden hochenergetischen Moden in der Emission von Subniveau I von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan vermutlich der in Referenz 167 postulierte zweistufige Mechanismus aus vibronischer Kopplung innerhalb der T_1 -Subniveaus und anschließender Spin-Bahn-Kopplung von Bedeutung (siehe Kapitel 3.5).

Interessanterweise treten die Moden mit Energien von 1160 und 1326 cm^{-1} sowohl in der Emission von Zustand II als auch in der von Zustand I auf. Für die 1326 cm^{-1} -Mode konnte durch das Auftreten einer Progression in der Emission von II Franck-Condon-Aktivität nachgewiesen werden. Das auf den ersten Blick überraschende gleichzeitige Auftreten von Moden in der Emission von Zuständen, die deutlich unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten bezüglich des elektronischen Überganges in den Grundzustand aufweisen, wurde auch für Pt(2-thpy)₂ beobachtet³⁵⁹ und kann womöglich dadurch rationalisiert werden, dass auch totalsymmetrische Moden prinzipiell Herzberg-Teller-aktiv sein können.³⁹³

In manchen Fällen gestaltet sich die Zuordnung der bei 1.2 K beobachteten Vibrationsatelliten aufgrund der Überlagerung der Emissionsspektren zweier Subniveaus mit verschiedenen Desaktivierungsmechanismen als nicht eindeutig. Wie in Kapitel 7.2.2.2 gezeigt wurde, ist die individuelle Abklingdauer von Subniveau I mit $51.4\text{ }\mu\text{s}$ allerdings weitaus länger als die von Subniveau II mit $1.9\text{ }\mu\text{s}$. Mittels zeitaufgelöster Spektroskopie sollte folglich eine Trennung der individuellen Spektren möglich sein. Abbildung 7-7 zeigt entsprechende in unterschiedlichen Zeitfenstern aufgenommene Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl in *n*-Oktan bei 1.2 K. Im oberen Spektrum wurde die Emission unmittelbar nach dem Anregungspuls in einem Fenster von $1\text{ }\mu\text{s}$ detektiert, im unteren Spektrum wurde die Detektion mit einer Verzögerung von $25\text{ }\mu\text{s}$ nach dem anregenden Laserpuls gestartet, das Zeitfenster betrug $500\text{ }\mu\text{s}$. Der Bereich der elektronischen Ursprünge ist in beiden Spektren zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab gezeigt.

Wie erwartet ist das Kurzzeitspektrum nahezu identisch mit der zeitintegrierten Emission bei 4.2 K und wird von Beiträgen des kurzlebigen Unterzustandes II dominiert. Das zeitverzögert detektierte Spektrum ist hingegen nach wie vor eine Überlagerung der Einzelspektren der T_1 -Unterzustände I und II. Ein Vergleich der Intensitäten der entsprechenden elektronischen Ursprünge mit denen im zeitintegrierten 1.2 K-Emissions-

spektrum in Abbildung 7-6 zeigt allerdings, dass die Beiträge von Subniveau II nun geringer sind. Da sowohl die der Besetzung nach Anregung und Intersystem-Crossing entsprechende Emission dieses Unterzustandes, als auch sämtliche Spin-Gitter-Relaxations-Prozesse nach einer Verzögerung von 25 μs längst abgeklungen sind, kann das auftretende Verhalten nur durch eine bereits bei 1.2 K stattfindende thermische Rückbesetzung aufgrund der relativ geringen energetischen Differenz von etwa 6 cm^{-1} erklärt werden. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass die gemessene Abklingdauer bei 1.2 K mit 49.4 μs etwas kürzer ist als die individuelle Abklingdauer τ_I mit 51.4 μs (siehe Kapitel 7.2.2.2).

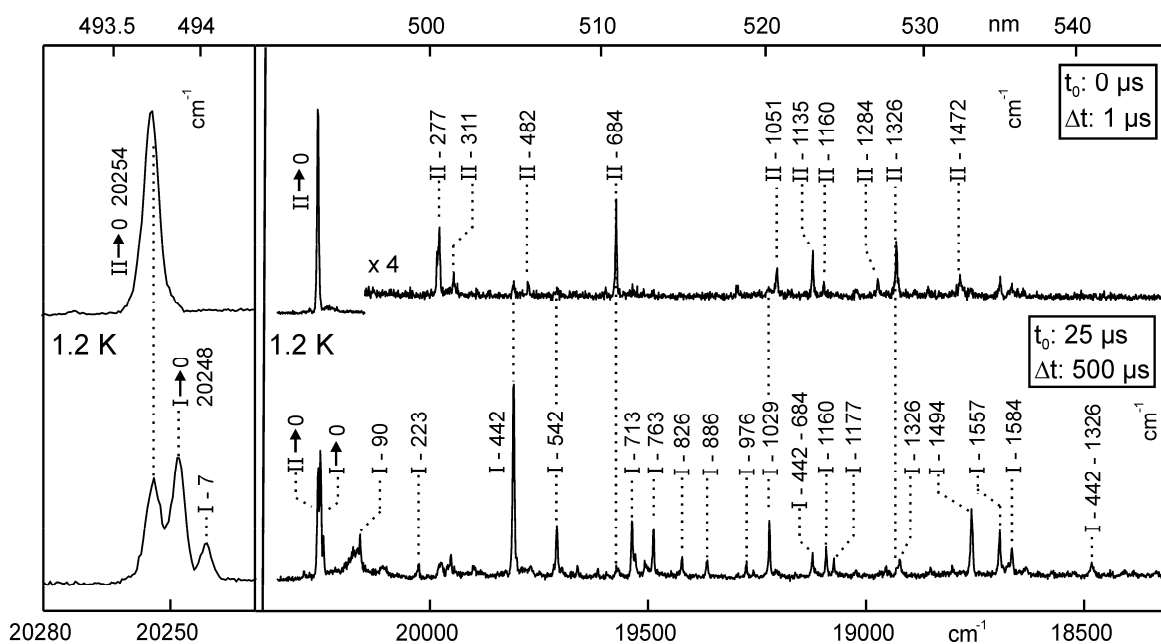


Abbildung 7-7: Zeitaufgelöste Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl in n -Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$ nach Anregung bei 355 nm. Oben: Detektion unmittelbar nach dem Anregungspuls in einem Zeitfenster von 1 μs . Unten: Detektion 25 μs nach dem Anregungspuls in einem Zeitfenster von 500 μs . Im gekennzeichneten Bereich wurde die Intensität um den Faktor 4 vergrößert. Der Bereich der elektronischen Ursprünge ist zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab wiedergegeben.

Trotz der nicht möglichen vollständigen Trennung der Emissionen der T_1 -Unterzustände I und II erleichtern die in Abbildung 7-7 dargestellten zeitaufgelösten Emissionsspektren die Zuordnung der auftretenden Vibrationssatelliten, da – dem bei den elektronischen Ursprüngen beobachteten Verhalten entsprechend – die Intensitäten der FC-aktiven Moden in der Emission von II im zeitverzögert detektierten Spektrum geringer sind als im zeitintegrierten Spektrum bei 1.2 K.

7.3 Pt(4,6-dFdpvb)Cl

In verschiedenen Arbeiten vorgestellte quantenmechanische Rechnungen an Pt(dpyb)Cl zeigen übereinstimmend, dass die höchsten besetzten Molekülorbitale signifikanten Phenyl- π -Charakter haben, während die niedrigsten unbesetzten Orbitale zu einem großen Teil π^* -Orbitalen der Pyridinringe entsprechen.^{186,440,449} Eine Blauverschiebung der Pt(dpyb)Cl-Emission sollte also mittels einer Stabilisierung der besetzten Grenzorbitale durch Substitution des Phenylrings mit elektronenziehenden Liganden ebenso möglich sein wie mittels einer Destabilisierung der unbesetzten Grenzorbitale durch Substitution der Pyridinringe mit elektronenschiebenden Liganden. Die verglichen mit Pt(dpyb)Cl blauverschobene Emission der Verbindung Pt(4,6-dFdpvb)Cl zeigt, dass die erstere Annahme zutreffend ist. Der bis-fluorierte Komplex wurde bei Raumtemperatur bereits photophysikalisch untersucht^{370,441} und in verschiedenen Konzentrationen sowohl in blau, als auch in weiß emittierenden OLEDs eingesetzt.^{120,122,370} In letzteren wurde die in den Kapiteln 2.5 und 7.1 beschriebene Bildung von stark emittierenden Excimeren bzw. Aggregaten bei hohen Konzentrationen genutzt.

7.3.1 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 7-8 zeigt das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Pt(4,6-dFdpvb)Cl in CH₂Cl₂ ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 300$ K. Die Spektren stehen im Einklang mit bereits publizierten Raumtemperaturuntersuchungen,^{370,441} die Zuordnung der Banden erfolgt in Analogie zu Pt(dpyb)Cl (siehe Kapitel 7.2.1).

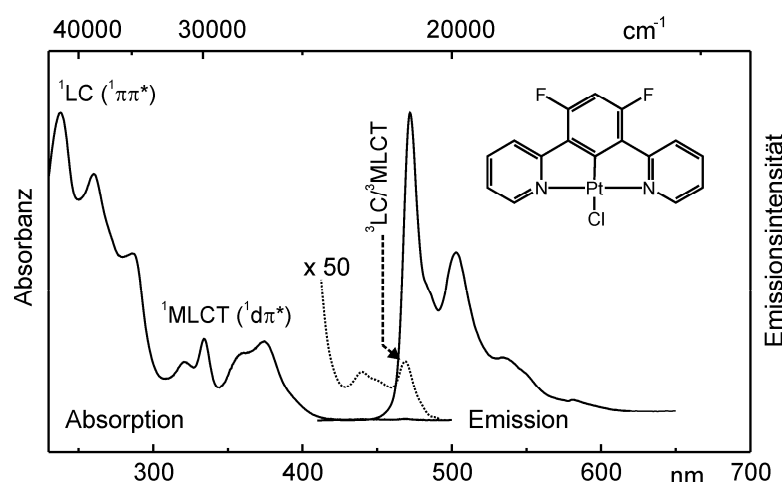


Abbildung 7-8: Absorptions- und Emissionsspektrum von Pt(4,6-dFdpvb)Cl bei $T = 300$ K in CH₂Cl₂ ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Das Absorptionsspektrum ist im Bereich schwacher Absorbance um den Faktor 50 vergrößert.

Die hochenergetischen Absorptionsbanden unter etwa 300 nm (33300 cm^{-1}) können Übergängen in ^1LC - ($^1\pi\pi^*$ -) Zustände des chromophoren (4,6-dFdp**pyb**)-Liganden zugeordnet werden, während niederenergetischere Banden mit signifikanter Intensität Übergänge in Singulett-Zustände mit deutlichem MLCT-Charakter darstellen. Im 50-fach vergrößerten Spektrum werden die Absorptionen des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 sichtbar, der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow T_1$ liegt bei 468 nm (21370 cm^{-1}).

Das dem elektronischen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ entsprechende Maximum des strukturierten und relativ schmalbandigen Emissionsspektrums liegt bei 472 nm (21180 cm^{-1}), die Stokes-Verschiebung beträgt folglich etwa 200 cm^{-1} . Eine weitere Emissionsbande mit einem Maximum bei 503 nm (19880 cm^{-1}) liegt bei etwa 1300 cm^{-1} niedrigerer Energie als die dem elektronischen Übergang entsprechende Bande und wird überlappenden Intra-Ligand-Schwingungsmoden des elektronischen Grundzustandes zugeordnet. Die Quantenausbeute der in sauerstoffbefreier Lösung mit einer Zeitkonstante von $\tau_{em} = 3.6\text{ }\mu\text{s}$ abklingenden Emission beträgt $\phi_{PL} = 0.75$.

In einem geringprozentig dotierten PMMA-Film ändert sich der Emissionsbereich kaum, das Maximum liegt bei 473 nm. Die Emissionsquantenausbeute ist mit 0.85 für einen blau emittierenden Komplex außergewöhnlich hoch, die Abklingdauer beträgt $6.3\text{ }\mu\text{s}$. Die Emissionseigenschaften von $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpb})\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 und in PMMA bei Raumtemperatur sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst.

Ein Vergleich mit $\text{Pt}(\text{dpb})\text{Cl}$ zeigt, dass der S_0 - T_1 -Übergang im bis-fluorierten Komplex sowohl in Absorption als auch in Emission um etwa 800 cm^{-1} blauverschoben ist. Im Hinblick auf Emissionsquantenausbeuten und Abklingdauern unterscheiden sich beide Verbindungen hingegen weitaus weniger deutlich. Dies wird ausführlich in Kapitel 7.4 in Gegenüberstellung mit dem für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ beobachteten Verhalten diskutiert.

Tabelle 7-2: Photophysikalische Daten der Emission von $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpb})\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5}\text{ mol/L}$) und als Film in PMMA ($c \approx 1\text{ Gewichts-\%}$) bei $T = 300\text{ K}$.

Substanz	$\text{Pt}(4,6\text{-dFdpb})\text{Cl}$	
Lösungsmittel/ Matrix	CH_2Cl_2	PMMA
λ_{max} [nm]	472	473
τ_{em} [μs]	3.6	6.3
ϕ_{PL}	0.75	0.85
k_r [s^{-1}]	$2.1 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^5$
k_{nr} [s^{-1}]	$6.7 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$

7.3.2 Hochauflösende Spektroskopie in *n*-Dekan

Pt(4,6-dFdpb)Cl ist etwas besser in *n*-Oktan löslich als der unfluorierte Komplex Pt(dpbb)Cl. Allerdings sind die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden von Pt(4,6-dFdpb)Cl in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix bei kryogenen Temperaturen mit etwa 20 cm^{-1} außergewöhnlich groß, was auf relativ ausgeprägte Inhomogenitäten der Umgebung der Gastmoleküle in den Einbaulagen schließen lässt. In einer *n*-Dekan Matrix treten hingegen deutlich schmalere Linien auf, weshalb die Tieftemperaturuntersuchungen von Pt(4,6-dFdpb)Cl in der entsprechenden Shpol'skii-Matrix durchgeführt wurden.

7.3.2.1 Elektronische Ursprünge

Abbildung 7-9 zeigt lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(4,6-dFdpb)Cl in *n*-Dekan bei den angegebenen Temperaturen.

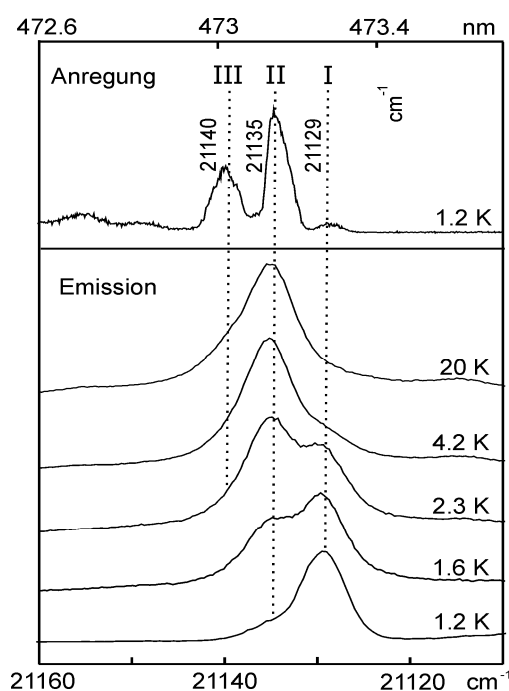


Abbildung 7-9: Lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(4,6-dFdpb)Cl in *n*-Dekan bei den angegebenen Temperaturen. Detektion des Anregungsspektrums bei 20681 cm^{-1} ($I \rightarrow 0 + 448\text{ cm}^{-1}$), Anregung für die Emissionsspektren bei 22001 cm^{-1} ($0 \rightarrow II + 866\text{ cm}^{-1}$).

Die Spektren ermöglichen die Identifizierung der elektronischen 0-0-Übergänge zwischen den Subniveaus des emittierenden Triplets und dem Singulett-Grundzustand. Der Übergang $0 \rightarrow I$ bei 21129 cm^{-1} weist in Anregung eine relativ geringe Intensität auf, während die Übergänge $0 \rightarrow II$ und $0 \rightarrow III$ bei 21135 und 21140 cm^{-1} deutlich intensiver

sind. Wie im Falle von Pt(dpyb)Cl stellt Ursprung II die intensivste Anregungsbande dar, es ergibt sich ein den relativen Oszillatorstärken entsprechendes Intensitätsverhältnis von $Int(0 \rightarrow II) / Int(0 \rightarrow III) / Int(0 \rightarrow I) \approx 15 / 10 / 1$. Die unterschiedlichen Oszillatorstärken der elektronischen Übergänge spiegeln sich auch in Emission wider. Der Übergang $I \rightarrow 0$ ist nur bei tiefen Temperaturen deutlich zu beobachten, bei ausreichender thermischer Energie dominiert die Bande $II \rightarrow 0$ das Spektrum, während $III \rightarrow 0$ auch bei 20 K nur als Schulter auftritt.

Ein Vergleich mit Pt(dpyb)Cl zeigt, dass die Nullfeldaufspaltungsparameter des emittierenden Triplets von Pt(4,6-dFdpb)Cl mit $\Delta E_{II-I} = 5.8 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III-I} = 11.3 \text{ cm}^{-1}$ sehr ähnlich sind, außerdem weist Subniveau II in beiden Fällen die höchste Oszillatorstärke auf, gefolgt von III und I. Allerdings ist der Übergang zwischen Unterzustand I und dem S_0 -Grundzustand in Pt(4,6-dFdpb)Cl erlaubter als im unfluorierten Komplex, weshalb die Emission bei 1.2 K im vorliegenden Fall – anders als bei Pt(dpyb)Cl (siehe Abbildung 7-3) – nahezu ausschließlich aus I resultiert.

7.3.2.2 Abklingverhalten

Abbildung 7-10a zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der thermalisierten Emissionsabklingdauer von Pt(4,6-dFdpb)Cl in *n*-Dekan sowie eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die experimentellen Daten. Die bereits aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{II-I} = 5.8 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III-I} = 11.3 \text{ cm}^{-1}$ wurden während der Fitprozedur nicht variiert. Der Verlauf wird durch die angepasste Kurve sehr gut wiedergegeben, es resultieren die individuellen Abklingdauern $\tau_I = 28.0 \text{ } \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 2.0 \text{ } \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 3.2 \text{ } \mu\text{s}$.

Eine Umrechnung der Abklingdauern in Desaktivierungsraten führt zu einem Verhältnis von $k_{II} / k_{III} / k_I \approx 14 / 9 / 1$. Die gute Übereinstimmung von k_{II} / k_{III} mit dem aus hochaufgelösten Anregungsspektren bestimmten Oszillatorstärkenverhältnis der entsprechenden rein elektronischen Übergänge deutet darauf hin, dass beide Unterzustände durch identische radiative und nichtradiative Desaktivierungsmechanismen entvölkert werden. Des Weiteren ist im vorliegenden Fall auch die Ratenkonstante k_I relativ zu k_{II} und k_{III} gesehen nur geringfügig höher als die Intensität der Anregungsbande $0 \rightarrow I$ relativ zu den Intensitäten der Banden $II \rightarrow 0$ und $III \rightarrow 0$. Radiative Desaktivierung durch vibronische Kopplungsprozesse sollte für Subniveau I von Pt(4,6-dFdpb)Cl folglich weitaus weniger effizient sein als für Pt(dpyb)Cl (siehe unten).

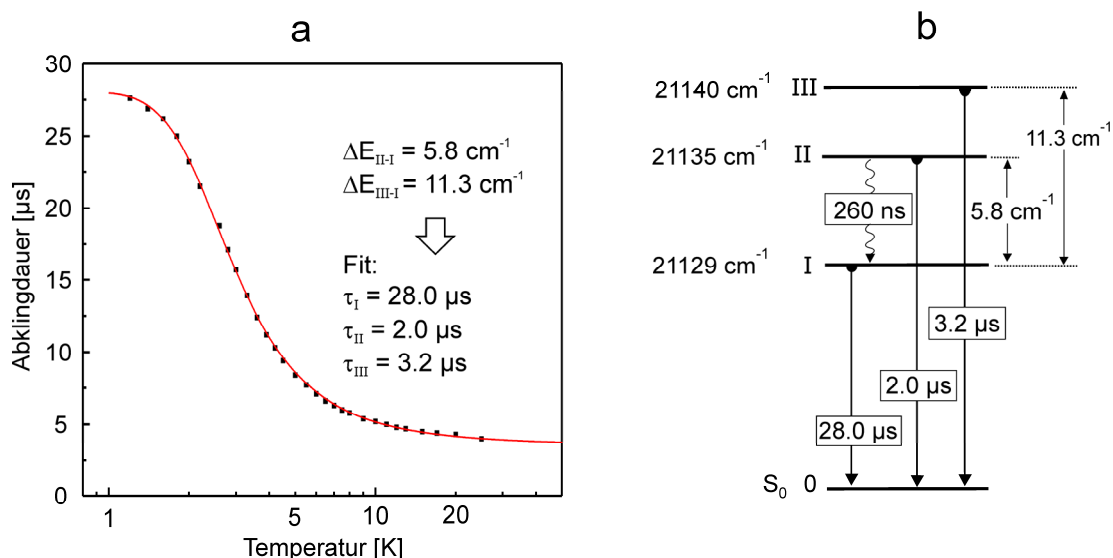


Abbildung 7-10: a) Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer von Pt(4,6-dFdp**pyb**)Cl in *n*-Dekan. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten, die aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden dabei nicht variiert. Anregung bei 355 nm, Detektion der Emission für $T \leq 2 \text{ K}$ am elektronischen Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ (21129 cm^{-1}) und für $T > 2 \text{ K}$ am elektronischen Übergang $\text{II} \rightarrow 0$ (21135 cm^{-1}). (b) Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes. Die Spin-Gitter-Relaxations-Zeit bezieht sich auf eine Temperatur von 1.2 K.

In Abbildung 7-10b sind die ermittelten photophysikalischen Parameter von Pt(4,6-dFdp**pyb**)Cl im Energieniveaudiagramm des T_1 -Zustandes zusammengefasst. Sowohl die Nullfeldaufspaltungsparameter, als auch die individuellen Abklingdauern τ_{II} und τ_{III} sind ähnlich zu den für Pt(dpyb)Cl bestimmten Werten, τ_{I} ist für den bis-fluorierten Komplex hingegen deutlich kürzer. Mittels der bei 1.2 K bei Detektion des Abklingens auf dem Übergang $\text{II} \rightarrow 0$ auftretenden kurzen Abklingkomponente und einer Korrektur bezüglich k_{II} durch Gleichung (6.2) kann für diese Temperatur eine Spin-Gitter-Relaxationszeit für den Prozess $\text{II} \rightarrow \text{I}$ von 260 ns bestimmt werden. Trotz der im Rahmen der Messgenauigkeit identischen Aufspaltungen zwischen II und I läuft die bei 1.2 K durch den direkten Prozess beschreibbare SLR in Pt(4,6-dFdp**pyb**)Cl in *n*-Dekan folglich deutlich schneller ab als in Pt(dpyb)Cl in einer *n*-Oktan Matrix, wo ein Wert von 360 ns bestimmt wurde (siehe Kapitel 7.2.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Ursachen dieser Abweichungen nicht weitergehend untersucht. Durch systematische Studien anderer Pt(II)-Komplexe in verschiedenen Shpol'skii-Matrizen konnte allerdings eine signifikante Matrixabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsprozesse nachgewiesen werden,^{376,452} was durch unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten in den jeweiligen Matrizen und verschieden stark ausgeprägte Elektron-Phonon-Kopplungs-Effekte interpretiert wurde.³⁷⁶ Der signifikante Einfluss letzterer wird durch die trotz identischer Aufspaltungen extrem abweichenden SLR-Zeiten zweier Einbaulagen von Ir(btp)₂(acac) in einer polaren CH_2Cl_2 -Matrix unterstrichen.³⁵³

7.3.2.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 7-11 zeigt zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(4,6-dFdp**py**)Cl in *n*-Dekan bei $T = 1.2$ K und 4.2 K. Der Bereich der bereits in Kapitel 7.2.2.1 diskutierten elektronischen Ursprünge ist zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab wiedergegeben.

Das Spektrum bei 4.2 K ähnelt dem für Pt(dpyb)Cl bei dieser Temperatur gefundenen (siehe Abbildung 7-6). Im Bereich der elektronischen Ursprünge dominiert der die höchste Gesamtdeaktivierungsrate aufweisende T_1 -Unterzustand II die Emission, die an den Ursprung ankoppelnden Vibrationssatelliten sind von weitaus geringerer Intensität. Für die intensivsten Fundamentalschwingungen (II - 302 cm^{-1} , II - 570 cm^{-1}) werden schwache zweite Progressionsglieder mit einem Huang-Rhys-Parameter von $S \approx 0.1$ gefunden, es handelt sich folglich um Franck-Condon-aktive Moden. Franck-Condon-Aktivität wird auch für die anderen in der Emission von II auftretenden Vibrationsmoden vermutet, unter der Annahme ähnlicher Huang-Rhys-Parameter können die entsprechenden zweiten Progressionsglieder allerdings nicht vom spektralen Untergrund unterschieden werden.

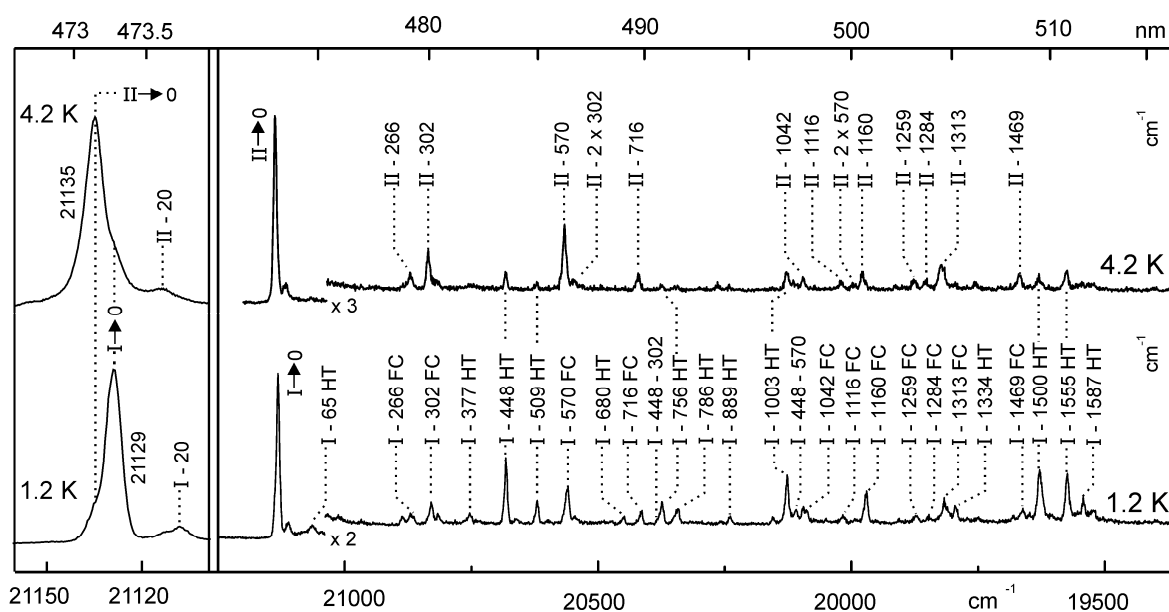


Abbildung 7-11: Zeitintegrierte Emissionsspektren von Pt(4,6-dFdp**py**)Cl in *n*-Dekan bei $T = 1.2$ K und 4.2 K nach Anregung bei 22001 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{II} + 866 \text{ cm}^{-1}$). In den gekennzeichneten Bereichen wurden die Spektren um den jeweils angegebenen Faktor vergrößert. Der Bereich der elektronischen Ursprünge ist zusätzlich in einem vergrößerten Maßstab wiedergegeben. Da in der Emission bei 1.2 K sowohl Franck-Condon- als auch Herzberg-Teller induzierte Vibrationssatelliten auftreten sind erstere mit FC gekennzeichnet, letztere mit HT.

Bei 1.2 K kann nahezu ausschließlich Emission des niedrigsten T_1 -Subniveaus I detektiert werden. Anders als für Pt(4,6-dFpp**py**)(acac) (siehe Kapitel 6.2.2.4), Pt(pp**py**)(acac) (siehe Kapitel 6.3.2.3) und Pt(dpyb)Cl (siehe Kapitel 7.2.2.3) stellt der elektronische Übergang $\text{I} \rightarrow 0$ allerdings die intensivste Linie im 1.2 K-Spektrum dar. Außerdem treten die in der

Emission von II beobachteten FC-Moden auch in der Emission von I auf (in Abbildung 7-11 mit *FC* gekennzeichnet). Dies steht im Einklang mit der – verglichen mit den anderen erwähnten Pt(II)-Komplexen – relativ hohen Oszillatorstärke des elektronischen $0 \leftrightarrow I$ -Überganges und der relativ kurzen individuellen Abklingdauer von $\tau_I = 28.0 \mu\text{s}$. Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen ist für Subniveau I von Pt(4,6-dFdpb)Cl folglich ausreichend effizient, um FC-Aktivität zu ermöglichen. Allerdings treten in der 1.2 K-Emission auch Vibrationssatelliten auf, die in der Emission von II nicht zu finden sind. Beispiele hierfür sind die Vibrationen mit Energien von 448, 1003 und 1500 cm^{-1} . Da die entsprechenden Moden außerdem keine Progressionen bilden, aber „false origins“ für die Ankopplung der intensivsten FC-aktiven Moden darstellen, erscheint eine Klassifizierung als Herzberg-Teller-aktive Schwingungen gerechtfertigt (in Abbildung 7-11 mit *HT* gekennzeichnet). Zu einem gewissen Teil ist die Emission von Subniveau I von Pt(4,6-dFdpb)Cl also vibronisch induziert, wenngleich in deutlich geringerem Ausmaß als im Fall von Pt(dpyb)Cl.

7.4 Vergleich von Pt(II)-N[^]C- und Pt(II)-N[^]C[^]N-Komplexen

Ziel dieses Kapitels ist es, die elektronischen und vibronischen Eigenschaften der Pt(II)-N[^]C[^]N-Komplexe Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpb)Cl mit denen der Pt(II)-N[^]C-Komplexe Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) zu vergleichen sowie mögliche Unterschiede im Hinblick auf die Strukturen der Verbindungen zu rationalisieren.

7.4.1 Elektronische Eigenschaften

In Tabelle 7-3 sind sowohl wichtige photophysikalische Parameter von Pt(ppy)(acac), Pt(4,6-dFppy)(acac), Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpb)Cl bei $T = 300 \text{ K}$ in CH_2Cl_2 -Lösung, als auch die bei kryogenen Temperaturen in Shpol'skii-Matrizen bestimmten Gesamt-nullfeldaufspaltungen der emittierenden Triplett-Zustände zusammengefasst.

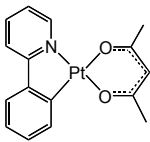
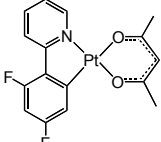
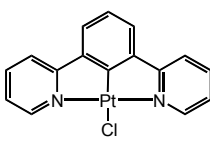
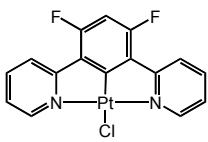
In beiden Substanzklassen weisen die bis-fluorierten Komplexe verglichen mit den unsubstituierten Spezies eine deutliche Blauverschiebung der Emission auf, was jeweils durch eine Stabilisierung der besetzten Grenzorbitale durch die elektronenziehenden Fluorsubstituenten erklärt werden kann (siehe Kapitel 6.3.3 und 7.3).

Die Gesamt-nullfeldaufspaltungen $\Delta E(ZFS)$ sämtlicher Komplexe liegen in einem relativ engen Bereich zwischen 8.3 und 11.5 cm^{-1} . Unter Heranziehung der in Kapitel 3.2 vorgestellten empirischen Ordnungsskala ist die Natur der jeweiligen emittierenden Zustände folglich vergleichbar, es handelt sich um hauptsächlich ligandenzentrierte

Tripletts mit moderatem $^3\text{MLCT}$ -Charakter. Ein Vergleich der gemessenen radiativen Raten bei Raumtemperatur und der auf 300 K extrapolierten thermalisierten Emissionsabklingdauern der T_1 -Unterzustände zeigt hingegen, dass die individuellen radiativen Raten der Subniveaus in den $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Komplexen etwas höher sind, was auf effizientere Spin-Bahn-Kopplung mit $^1\text{MLCT}$ -Zuständen als in den $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Komplexen hindeutet.

In Kapitel 6.3.3 wurden die für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ beobachteten Abweichungen der in Lösung gemessenen Raumtemperaturabklingdauern τ_{em} von den auf 300 K extrapolierten Werten von τ_{therm} mit der Besetzung eines metallzentrierten $^3\text{dd}^*$ -Zustandes rationalisiert, der eine hohe nichtradiative Desaktivierungsrate aufweist und die Emission bei 300 K effizient löscht. Im Falle von $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ stimmen die aus τ_{therm} auf 300 K extrapolierten Werte hingegen vergleichsweise gut mit den bei Raumtemperatur gemessenen Abklingdauern τ_{em} überein. Dies zeigt, dass die photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe auch bei 300 K nahezu ausschließlich durch die Subniveaus des emittierenden Triplets bestimmt werden und die thermische Besetzung von $^3\text{dd}^*$ -Zuständen vernachlässigbar gering ist.

Tabelle 7-3: Photophysikalische Eigenschaften von $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ bei $T = 300\text{ K}$ in CH_2Cl_2 -Lösung sowie Gesamtnullfeldaufspaltungen $\Delta E(\text{ZFS})$ in Shpol'skii-Matrizen.

Substanz				
	$\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$	$\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$	$\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$	$\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$
$\lambda_{max}(300\text{ K}) [\text{nm}]$	485	467	491	472
$\tau_{em}(300\text{ K}) [\mu\text{s}]$	2.7	0.25	4.9	3.6
$\tau_{therm}(300\text{ K}) [\mu\text{s}]$	8.1	7.6	4.0	3.5
$\phi_{PL}(300\text{ K})$	0.20	0.02	0.71	0.75
$k_r(300\text{ K}) [\text{s}^{-1}]$	$7.4 \cdot 10^4$	$8.0 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^5$
$k_{nr}(300\text{ K}) [\text{s}^{-1}]$	$3.0 \cdot 10^5$	$3.9 \cdot 10^6$	$5.9 \cdot 10^4$	$6.7 \cdot 10^4$
$\Delta E(\text{ZFS}) [\text{cm}^{-1}]$	11.5	8.3	9.9	11.3

Der geschilderte Sachverhalt ist in Abbildung 7-12 graphisch veranschaulicht. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden sowohl die T_1 - als auch die $^3\text{dd}^*$ -Zustände jeweils als ein thermalisiertes Niveau dargestellt.

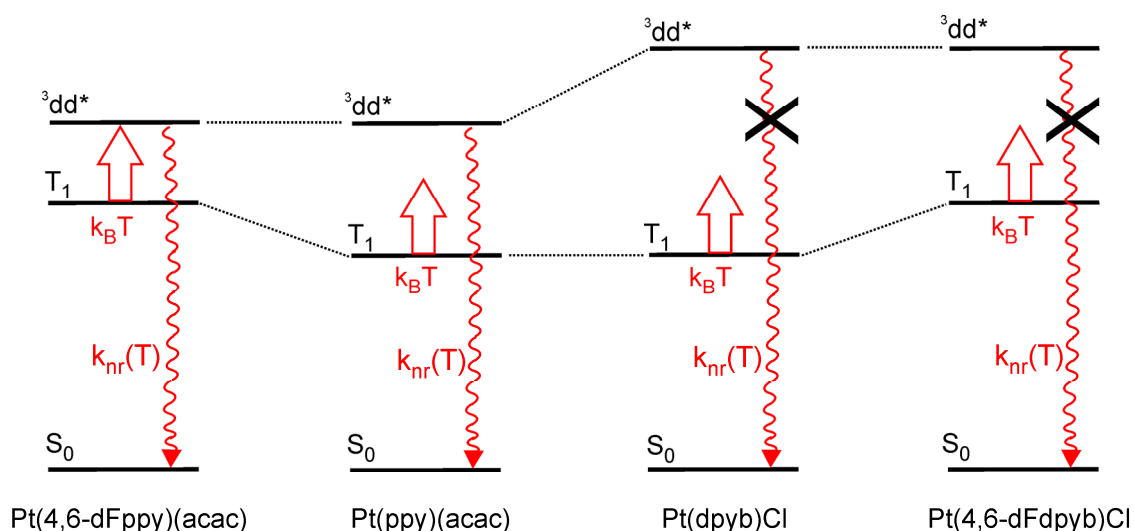


Abbildung 7-12: Schematische Energieniveaudiagramme von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Triplett-Zustände als jeweils ein thermalisiertes Niveau dargestellt. Die höhere Ligandenfeldstärke der N[^]C[^]N-Liganden in $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ führt zu einer Destabilisierung löschender $^3\text{dd}^*$ -Zustände, wodurch sie bei Raumtemperatur thermisch nicht erreichbar sind.

Bereits für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ ist bei Raumtemperatur eine ausgeprägte Emissionslöschung durch thermische Besetzung eines metallzentrierten Zustandes zu beobachten ($k_{\text{nr}} = 3.0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ ist der entsprechende Quenchprozess aufgrund des geringeren T_1 - $^3\text{dd}^*$ -Abstandes^y nochmals weitaus effizienter und die nichtradiative Rate um eine Größenordnung höher ($k_{\text{nr}} = 3.9 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). Wie in Kapitel 6.3.3 diskutiert, sollte der löschende Zustand aufgrund ähnlicher Ligandenfeldstärken von (ppy) und (4,6-dFppy) bei ähnlicher Energie liegen, so dass die Verringerung von $\Delta E(T_1 - ^3\text{dd}^*)$ in erster Näherung auf die höhere Emissionsenergie des fluorierten Komplexes zurückgeführt werden kann.

$\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ weisen ähnliche Emissionsenergien auf. Gemäß oben beschriebenem Mechanismus kann die weitgehende Verhinderung der Emissionslöschung bei 300 K im dreizählig koordinierten Komplex in flüssiger Lösung ($k_{\text{nr}} = 5.9 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$) folglich nur durch eine Erhöhung der Energie des metallzentrierten Zustandes rationalisiert werden, d.h. eine Erhöhung von $\Delta E(T_1 - ^3\text{dd}^*)$.

Unter der Annahme ähnlicher Ligandenfeldstärken von (dpyb) und (4,6-dFdpyb) liegt der tiefste $^3\text{dd}^*$ -Zustand für $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ bei vergleichbarer Energie, der T_1 -Zustand weist im fluorierten Komplex hingegen eine um etwa 800 cm^{-1} höhere Energie auf. Allerdings kann selbst für $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ in flüssiger Lösung keine ausgeprägte

^y Wie in Kapitel 3.6.1 geschildert, liegen die beobachteten Unterschiede genau genommen in verschiedenen Aktivierungsenergien begründet. In diesem Kapitel wird aus Gründen der Einfachheit trotzdem von verschiedenen großen T_1 - $^3\text{dd}^*$ -Abständen gesprochen.

thermisch aktivierte Emissionslöschung bei Raumtemperatur beobachtet werden, was sich in der mit $k_{nr} = 6.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ um nahezu den Faktor 60 geringeren nichtstrahlenden Rate als im Falle von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ ausdrückt. Die Destabilisierung des tiefsten dd^* -Zustandes in den N^C^N -Komplexen ist folglich so ausgeprägt, dass selbst im Falle blauer Emission ein ausreichend großer Energieabstand $\Delta E(T_1-^3dd^*)$ vorliegt, um eine thermisch aktivierte Emissionslöschung bei Raumtemperatur weitgehend zu verhindern.

Als Konsequenz resultieren für die untersuchten Pt(II)-Komplexe mit dreizähligen Liganden deutlich höhere Emissionsquantenausbeuten bei 300 K in Lösung als für die entsprechenden Materialien mit zweizähligen Liganden. Für die fluorierten Emittier tritt dieser Unterschied am signifikantesten in Erscheinung: Während $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ in Lösung nur sehr schwach emittiert ($\phi_{PL} = 0.02$), ist $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ ein effizienter Emittier ($\phi_{PL} = 0.75$).

Die deutliche Destabilisierung der metallzentrierten Zustände ist höchstwahrscheinlich auf die höhere Ligandenfeldstärke der N^C^N -Liganden verglichen mit den N^C -Liganden zurückzuführen. Ein besonderes Augenmerk muss hierbei auf die unterschiedlich langen Pt-C-Bindungen in beiden Substanzklassen geworfen werden: Während für $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}^{451}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}^{441}$ jeweils Bindungslängen von 1.9 Å bestimmt wurden, liegen in Pt(II)-Komplexen mit N^C -koordinierenden Phenylpyridinliganden^z Pt-C-Abstände von etwa 2.0 Å vor.^{413,416,453-455} Die stärkere Bindung des Zentralmetallions an den carbanionischen Kohlenstoff in den N^C^N -Komplexen führt zu einer Erhöhung der Ligandenfeldstärke, was in einer Stabilisierung der besetzten und einer Destabilisierung der unbesetzten Metall-d-Orbitale und somit einer Erhöhung der Energien der dd^* -Zustände resultiert.

Des Weiteren muss die erhöhte Molekülrigidität dieser Substanzklasse betrachtet werden: Eine Destabilisierung der dd^* -Zustände in Lösung durch tetraedrische Verzerrungen, wie für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ angenommen (siehe Kapitel 6.2.3 und 6.3.3), wird durch die dreifach koordinierenden Liganden und das auf diese Weise versteifte Molekülgerüst effektiv verhindert.

Die erhöhte Molekülrigidität der N^C^N -Komplexe führt außerdem vermutlich auch zu einer Verringerung des Einflusses von nichtstrahlenden Vibrationslöschprozessen (siehe Kapitel 3.6.2), da die Intensitäten der auf Akzeptormoden des Grundzustands zurückzuführenden Emissionsbanden bei Raumtemperatur für die dreizählig koordinierten Verbindungen geringer sind als im Falle der N^C -Komplexe (siehe nächstes Kapitel). Aufgrund der hohen Emissionsenergien der vier hier betrachteten Verbindungen ($> 20000 \text{ cm}^{-1}$) sollten entsprechende Effekte mit Verweis auf Gleichung (3.32) gegenüber den oben diskutierten Ursachen allerdings gering sein.

^z Für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ sind bisher keine Kristallstrukturdaten vorhanden, der für $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ bestimmte Wert von 2.03 Å (siehe Kapitel 6.4.1) zeigt allerdings, dass dieser Trend auch für die hier betrachteten Pt(II)- N^C -Komplexe gelten sollte.

7.4.2 Vibronische Eigenschaften

Ein Vergleich der in hochaufgelösten Emissionsspektren beobachteten Vibrations-satellitenstrukturen von Pt(ppy)(acac), Pt(4,6-dFppy)(acac), Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl zeigt, dass die Grundzustandsmoden in der Emission der höher liegenden T₁-Subniveaus II und III in allen vier Komplexen durch Franck-Condon-Aktivität beschrieben werden können. Die Emission des jeweils niedrigsten Unterzustandes I ist für die ersten drei Verbindungen hingegen hauptsächlich vibronisch (HT-) induziert, einzig für Pt(4,6-dFdpyb)Cl treten in der Emission von I aufgrund der relativ hohen Dipolerlaubtheit des entsprechenden elektronischen Überganges in den Grundzustand neben Herzberg-Teller-Moden auch FC-aktive Moden auf. Die Emissionsspektren bei höheren Temperaturen (wie z.B. 300 K) werden von den durch Franck-Condon-Aktivität gekennzeichneten Unterzuständen II und III dominiert, weshalb sich die folgende vergleichende Darstellung auf die entsprechenden Moden konzentriert.

Da sich die elektronischen Strukturen der Pt(N[^]C[^]N)Cl-Komplexe von denen der Pt(N[^]C)(acac)-Komplexe signifikant unterscheiden dürften und eine exakte Zuordnung der auftretenden Vibrationen mittels der vorliegenden experimentellen Daten nicht möglich ist, wird auf eine Gegenüberstellung der Vibrationsenergien verzichtet. Bei Betrachtung der mittels hochaufgelöster Tieftemperaturspektren ermittelten Huang-Rhys-Parameter fällt auf, dass für sämtliche progressionsbildenden Moden von Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) Werte von $S \approx 0.2$ gefunden wurden, während sich die Huang-Rhys-Parameter für die entsprechenden Vibrationen von Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl auf $S \approx 0.1$ belaufen. Absolut gesehen sind beide Werte charakteristisch für geringe Verschiebungen ΔQ der Gleichgewichtslagen der Zustände II und III relativ zu der des elektronischen Grundzustandes entlang der entsprechenden Normalkoordinate Q . Die in rigiden Shpol'skii-Matrizen vorliegenden Emitter erfahren in den angeregten T₁-Unterzuständen folglich nur geringe Änderungen ihrer Geometrien. Die etwas größeren Huang-Rhys-Parameter in den Pt-N[^]C-Komplexen zeigen allerdings, dass die entsprechenden Verzerrungen in den beiden Vertretern dieser Substanzklasse ausgeprägter sind als in den untersuchten Pt-N[^]C[^]N-Komplexen. Dies ist schematisch in Abbildung 7-13 dargestellt.

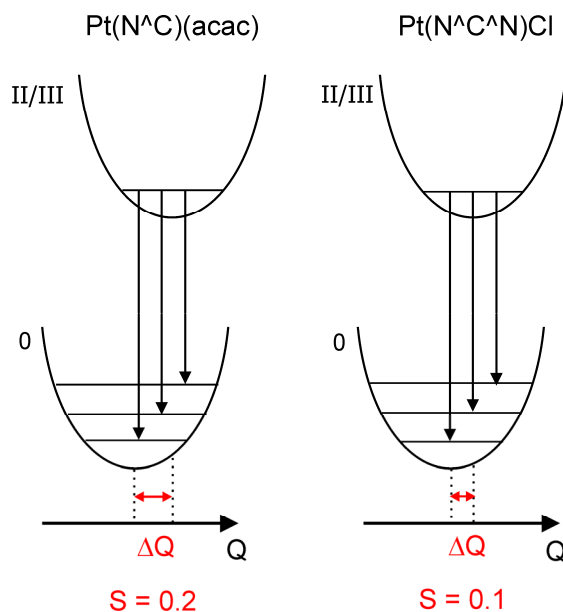


Abbildung 7-13: Veranschaulichung der unterschiedlichen Verschiebung der Potentialkurven der T_1 -Untersätze II und III verglichen zu der des S_0 in den untersuchten $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{acac})$ - und $\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}$ -Komplexen entlang einer Normalkoordinate Q . Der kleinere ΔQ -Wert in den $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Komplexen spiegelt sich im kleineren Huang-Rhys-Parameter S wider.

Ähnliche Verringerungen der Huang-Rhys-Parameter durch Substitution von zweizähligen $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ - mit dreizähligen $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden wurden auch in Untersuchungen von $\text{Ru}(\text{II})$ -Komplexen beobachtet und durch die ausgeprägtere Delokalisierung der Elektronendichte im angeregten Zustand der $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Komplexe begründet.^{456,457} Für die vorliegenden Verbindungen sollte Entsprechendes als Ursache der unterschiedlichen Huang-Rhys-Parameter allerdings näherungsweise vernachlässigbar sein, da die Emissionsenergien von $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ bzw. $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpb})\text{Cl}$ keine deutlichen Rotverschiebungen gegenüber $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ bzw. $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ aufweisen. Stattdessen kann angenommen werden, dass die höhere Rigidität des $\text{Pt}-\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Molekülgerüsts zu geringeren Geometrieänderungen zwischen S_0 und T_1 führt als das $\text{Pt}-\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Gerüst. Wie bereits oben erwähnt, werden insbesondere tetraedrische Verzerrungen in den dreizählig koordinierten Komplexen dadurch effektiver unterdrückt als in den zweizählig koordinierten.

Im Falle der hochaufgelösten Tieftemperatur-emissionsspektren aller vier Verbindungen sind die elektronischen Ursprünge II und III weitaus intensiver als die Satelliten der ankoppelnden Franck-Condon-aktiven Grundzustandsmoden. Abbildung 7-14 zeigt allerdings, dass dies im Falle der Breitband-Emissionsspektren in Lösung bei Raumtemperatur nicht mehr zutrifft. Die relativen Intensitäten der nun stark verbreiterten Vibrationsbanden, die als Überlagerungen der in den hochaufgelösten Spektren beobachteten scharfen Vibrationssatelliten beschrieben werden können, sind nun weitaus höher als bei kryogenen Temperaturen. Insbesondere kann in allen vier Raumtemperatur-spektren eine intensive Bande beobachtet werden, deren Maximum etwa 1400 cm^{-1} rotver-

schoben zum Bereich der elektronischen Ursprünge ist und die überlappenden Intra-Ligand-Moden zugeordnet werden kann.

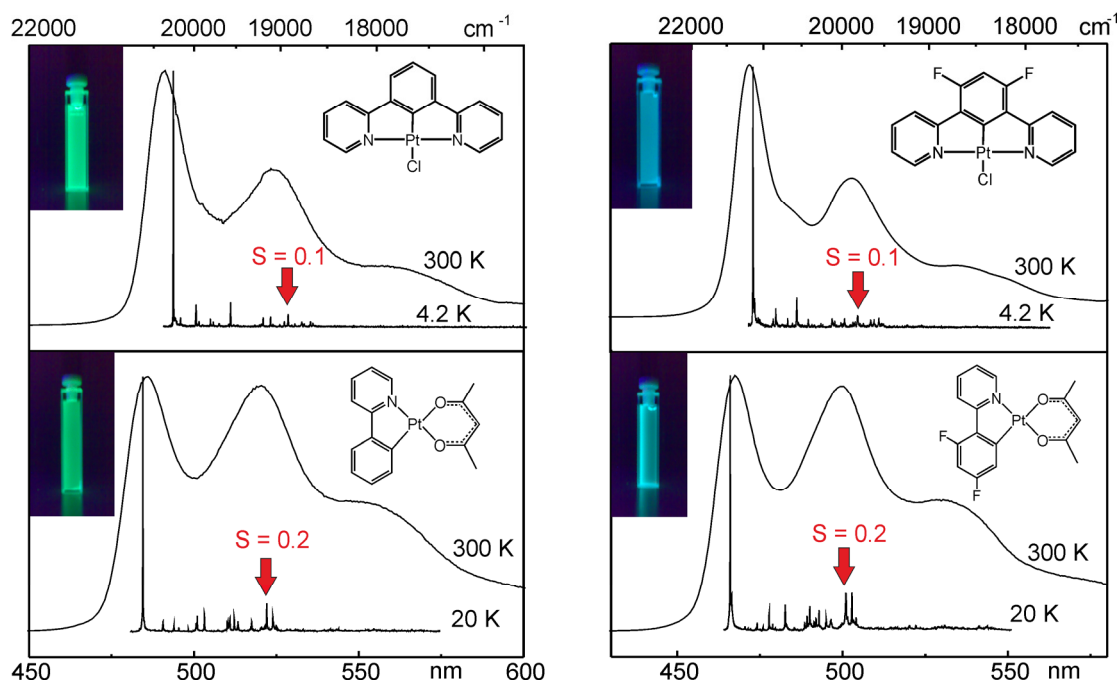


Abbildung 7-14: Vergleichende Darstellung der Raumtemperatur- (in CH₂Cl₂) und Tieftemperatur-emissionsspektren (in *n*-Oktan bzw. *n*-Dekan) von Pt(ppy)(acac), Pt(4,6-dFppy)(acac), Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl. Im Falle der N[^]C-Komplexe ist die Emission bei T = 20 K abgebildet, da die Emission bei T = 4.2 K in diesen Fällen noch stark durch vibronisch induzierte Moden beeinflusst wird. Die Fotos links oben zeigen die Farbe der jeweiligen Raumtemperatur-emission.

Ein Beispiel zeigt, dass das beobachtete Verhalten nicht durch die in Kapitel 3.5 beschriebene temperaturabhängige Erhöhung der Huang-Rhys-Faktoren durch Berücksichtigung eines Bose-Einstein-Faktors beschrieben werden kann: Ein Tieftemperatur-Huang-Rhys-Parameter von 0.1 vergrößert sich für eine Mode mit einer Vibrationsenergie von 1400 cm⁻¹ bei 300 K nach den Gleichungen (3.20) und (3.21) nur marginal auf einen Wert von 0.1002.

Des Weiteren konnte durch Simulationen der Raumtemperaturemission von Pt(2-thpy)₂ mittels Faltung eines hochaufgelösten Emissionsspektrums mit einem Gaußprofil gezeigt werden, dass die Intensitäten der Vibrationsbanden der gemessenen Spektren durch einen entsprechenden Verbreiterungsmechanismus nicht hinreichend genau reproduziert werden können.⁷⁵ In den Simulationen wiesen die Banden in allen Fällen geringere Intensitäten auf als in den experimentellen Spektren.⁷⁵ Die hohen Intensitäten der Vibrationsbanden bei 300 K können folglich auch in den vorliegenden Fällen höchstwahrscheinlich nicht ausschließlich auf die Überlagerung von Beiträgen vieler Vibrationsmoden zurückgeführt werden, sondern sind vermutlich zusätzlich in der „Weichheit“ der flüssigen Lösungen

begründet, wodurch Verzerrungen der Molekülgeometrie im elektronisch angeregten Zustand deutlich leichter erfolgen können als in rigiden polykristallinen Shpol'skii-Matrizen.

Trotz dieser Einschränkung zeigt ein Vergleich der Intensitäten der Vibrationsbanden bei 300 K, dass die Trends der bei kryogenen Temperaturen bestimmten Huang-Rhys-Parameter auch in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur auftreten: Für Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) ist die erwähnte intensive Vibrationsbande bei 300 K nahezu so intensiv wie die den rein elektronischen Übergängen entsprechende Bande, im Falle von Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl ist sie hingegen von deutlich geringerer Intensität. Die Lumineszenz der grünen Emitter Pt(ppy)(acac) und Pt(dpyb)Cl wird dadurch kaum beeinflusst, wie in Abbildung 7-14 zu sehen ist, sind ihre Emissionsfarben nahezu identisch. Bei einer Gegenüberstellung von Pt(4,6-dFppy)(acac) und Pt(4,6-dFdpyb)Cl gilt dies allerdings nicht mehr: Durch die intensiven Vibrationsbanden im grünen Spektralbereich resultiert für den N⁺C-Komplex trotz der tiefblauen Ursprungsbande eine türkise Lumineszenz. Die Emission des N⁺C⁺N-Komplexes ist hingegen deutlich näher an einem „idealen“ Blau, obwohl die elektronische Übergangsenergie sogar geringer ist als im Falle von Pt(4,6-dFppy)(acac).

Die beobachteten Trends zeigen, dass aufgrund der erhöhten Molekülrigidität auch in flüssiger Raumtemperaturlösung eine geringere Geometrieänderung der Pt-N⁺C⁺N-Komplexe im emittierenden Zustand angenommen werden kann als im Falle der untersuchten Pt-N⁺C-Komplexe. Dies spiegelt sich auch in den in Lösung beobachteten Stokes-Verschiebungen der T₁-S₀-Übergänge wider: Während für Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl in CH₂Cl₂ Werte von 200 cm⁻¹ gefunden werden (siehe Kapitel 7.2.1 und 7.3.1), sind die Stokes-Verschiebungen für Pt(ppy)(acac) und Pt(4,6-dFppy)(acac) im selben Lösungsmittel mit 350 bzw. 450 cm⁻¹ deutlich größer (siehe Kapitel 6.3.1 und 6.2.1).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die verglichen mit den untersuchten Pt-N⁺C-Komplexen erhöhte Molekülrigidität der Pt-N⁺C⁺N-Komplexe Pt(dpyb)Cl und Pt(4,6-dFdpyb)Cl sowohl auf die elektronischen als auch auf die vibronischen Eigenschaften auswirkt. Ersteres resultiert durch die beschriebene Destabilisierung löschender metallzentrierter Zustände in hohen Emissionsquantenausbeuten in Lösung bei Raumtemperatur, letzteres in einer Verringerung der Intensität von Vibrationsbanden, was vor allem im blauen Spektralbereich die Farbreinheit der Emission deutlich verbessert. Die Berücksichtigung dieser Aspekte kann sich für die Entwicklung neuer effizient tiefblau phosphoreszierender OLED-Emittermaterialien als hilfreich erweisen.

7.5 Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I – Einfluss des Halogenliganden

Quantenmechanische Rechnungen an Pt(dpyb)Cl kommen zu dem übereinstimmenden Ergebnis, dass der Cl-Ligand einen signifikanten Anteil an der Ladungsdichteverteilung in den höchsten besetzten Grenzorbitale hat.^{186,440,449} Zur Untersuchung des Einflusses des Halogenliganden auf die Emissionseigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit die systematisch variierten Komplexe Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in Gegenüberstellung mit Pt(dpyb)Cl photophysikalisch untersucht. Masse und Spin-Bahn-Kopplungskonstante des Liganden nehmen in der Reihenfolge Cl-Br-I zu, die Ligandenfeldstärke verringert sich entsprechend der Positionen in der spektrochemischen Reihe hingegen.^{176,178}

Bisherige Studien des Halogenligandeneinflusses auf die photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen beschränken sich auf Re(I)-⁴⁵⁸ und Ru(II)-Komplexe,⁴⁵⁹⁻⁴⁶¹ sowie auf Pt(II)-Komplexe, die nur bei tiefen Temperaturen eine sehr schwache Emission aus Ligandenfeld-Zuständen zeigen.⁴⁶² In den beiden ersteren Substanzklassen wurde in der Reihenfolge X = Cl, Br, I eine Änderung der Natur des emittierenden Zustandes von MLCT zu XLCT (Halogen-zu-Ligand Charge-Transfer) gefunden, während die variierenden photophysikalischen Eigenschaften der erwähnten Pt(II)-Komplexe einzig auf die unterschiedlichen Ligandenfeldstärken der verwendeten Halogenliganden zurückgeführt wurden.

Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit wird in den folgenden Abschnitten teilweise auf bereits in Kapitel 7.2 vorgestellte Ergebnisse der Untersuchungen an Pt(dpyb)Cl zurückgegriffen.

7.5.1 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 7-15 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren von Pt(dpyb)X (X = Cl, Br, I) bei 300 K in CH₂Cl₂ ($c \approx 10^{-5}$ mol/L). Die Absorptionen des Chlor- und des Brom-Komplexes sind nahezu identisch, während das Spektrum des Iod-Komplexes teilweise abweicht. Die ¹MLCT-Absorptionsbanden zwischen etwa 350 und 450 nm haben für alle drei Komplexe identische Strukturen, für Pt(dpyb)I sind die Maxima allerdings etwas rotverschoben. Dies steht im Einklang mit der geringeren Ligandenfeldstärke von Iod verglichen mit Chlor und Brom, was zu einer Destabilisierung der besetzten Pt(II)-d-Orbitale und einer Stabilisierung der resultierenden MLCT-Zustände führt. Die in der vergrößerten Darstellung sichtbaren Absorptionen in den T₁-Zustand liegen hingegen in allen drei Komplexen bei nahezu identischer Energie, die dem S₀ → T₁-Übergang entsprechende Bande kann bei 485 nm identifiziert werden. Dies deutet auf einen emittierenden Zustand hin, der weitgehend am (dpyb)-Liganden lokalisiert ist.

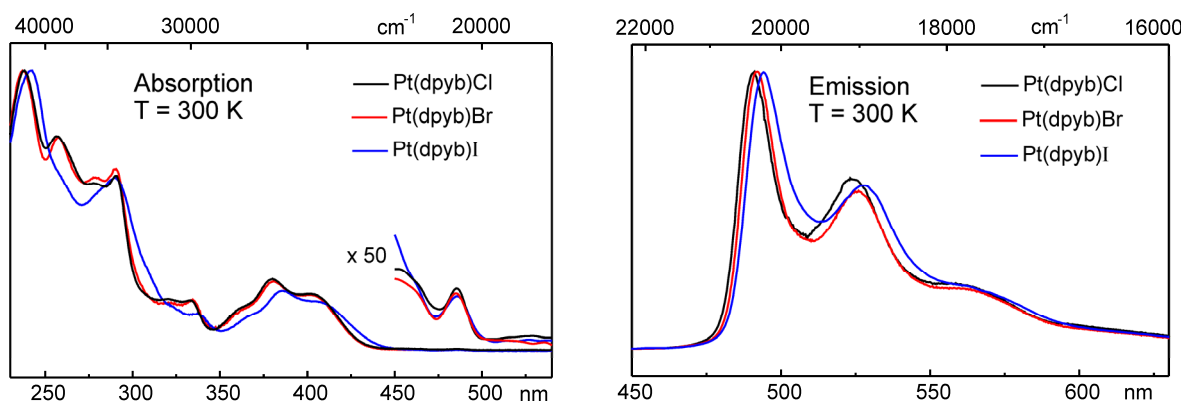


Abbildung 7-15: Absorptions- und Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl , Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I bei $T = 300 \text{ K}$ in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$). Die Absorptionsspektren sind im Bereich schwacher Absorbanz um den Faktor 50 vergrößert.

Die Emissionsspektren der Substanzen zeigen ebenfalls vergleichbare Strukturen. Im Gegensatz zur T_1 -Absorption kann in Emission allerdings eine geringe Rotverschiebung in der Reihenfolge Cl-Br-I beobachtet werden. Da die LC-Zustände des (dpyb)-Liganden in allen drei Komplexen bei identischer Energie liegen, kann bereits anhand der Raumtemperaturemission auf einen gewissen $^3\text{MLCT}$ -Charakter des emittierenden Triplets oder eine Beteiligung des Halogens geschlossen werden. Die beobachtete Rotverschiebung innerhalb der Serie ist mit etwa 150 cm^{-1} allerdings weitaus geringer als im Falle der LF-Emitter $\text{Pt}(\text{pip}_2\text{NCN})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $\text{pip}_2\text{NCN} = 1,3\text{-Bis(Piperdylmethyl)-Benzol}$), in denen sich die Maxima der (nur bei tiefen Temperaturen sehr schwach auftretenden) Emission um etwa 1000 cm^{-1} unterscheiden.⁴⁶²

Die Emissionsabklingdauer des Iod-Komplexes ist mit $\tau_{em} = 4.0 \text{ }\mu\text{s}$ etwas kürzer als die der anderen beiden ($4.9 \text{ }\mu\text{s}$ für Pt(dpyb)Cl und $4.8 \text{ }\mu\text{s}$ für Pt(dpyb)Br). Die Emissionsquantenausbeuten aller drei Verbindungen sind vergleichbar und liegen im Bereich von $\phi_{PL} = 0.65 - 0.71$. In Tabelle 7-4 sind die photophysikalischen Daten von Pt(dpyb)Cl , Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 zusammengefasst. Für eine Diskussion der beobachteten Unterschiede sei auf Kapitel 7.5.3 verwiesen.

Tabelle 7-4: Photophysikalische Daten der Emissionen von Pt(dpyb)Cl , Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in CH_2Cl_2 ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 300 \text{ K}$.

Substanz	Pt(dpyb)Cl	Pt(dpyb)Br	Pt(dpyb)I
$\lambda_{max} [\text{nm}]$	491	492	494
$\tau_{em} [\mu\text{s}]$	4.9	4.8	4.0
ϕ_{PL}	0.71	0.68	0.65
$k_r [\text{s}^{-1}]$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$
$k_{nr} [\text{s}^{-1}]$	$5.9 \cdot 10^4$	$6.7 \cdot 10^4$	$8.8 \cdot 10^4$

7.5.2 Hochauflösende Spektroskopie in *n*-Oktan

Um detailliertere Informationen über mögliche Unterschiede der photophysikalischen Eigenschaften von Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I verglichen mit Pt(dpyb)Cl zu gewinnen, wurden beide Substanzen bei kryogenen Temperaturen in einer *n*-Oktan Shpol'skii-Matrix untersucht. Anders als im Fall von Pt(dpyb)Cl (siehe Kapitel 7.2.2) treten in den entsprechenden Shpol'skii-Systemen mehrere Einbaulagen auf, die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen beziehen sich auf die jeweils intensivste.

7.5.2.1 Elektronische Ursprünge

Abbildung 7-16 zeigt lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan.

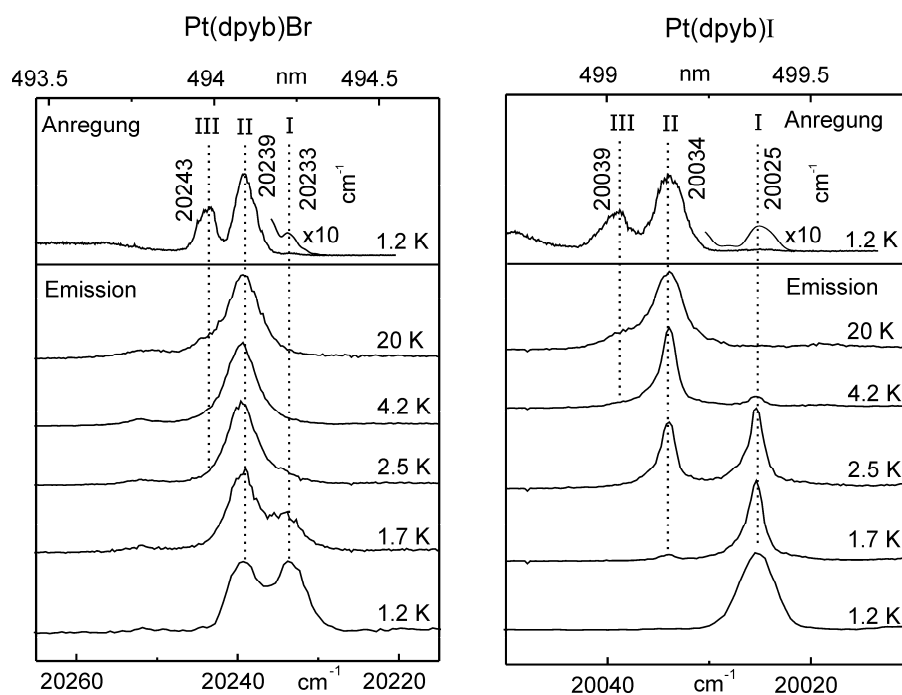


Abbildung 7-16: Lagenselektive Emissions- und Anregungsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge von Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan bei den angegebenen Temperaturen. Detektion des Anregungsspektrums von Pt(dpyb)Br bei 19701 cm^{-1} ($I \rightarrow 0 + 442\text{ cm}^{-1}$) und von Pt(dpyb)I bei 19583 cm^{-1} ($I \rightarrow 0 + 442\text{ cm}^{-1}$), Anregung für die Emissionsspektren von Pt(dpyb)Br bei 20910 cm^{-1} ($0 \rightarrow II + 671\text{ cm}^{-1}$) und von Pt(dpyb)I bei 20706 cm^{-1} ($0 \rightarrow II + 672\text{ cm}^{-1}$). Die Anregungsspektren sind in den gekennzeichneten Bereichen um den Faktor 10 vergrößert.

Die in Anregung beobachteten relativen Intensitäten der 0-0-Übergänge zwischen den T_1 -Subniveaus und dem S_0 -Grundzustand entsprechen dem für Pt(dpyb)Cl beobachteten Verhalten (siehe Kapitel 7.2.2.1): Der Übergang $0 \rightarrow II$ ist auch in diesen beiden Komplexen intensiver als die dem Übergang $0 \rightarrow III$ entsprechende Bande. Ursprung I

kann in Anregung jeweils nur mit relativ geringer Intensität beobachtet werden, allerdings deutlicher als für Pt(dpyb)Cl (siehe Abbildung 7-3). Während die Aufspaltungen zwischen den höher liegenden T_1 -Subniveaus II und III in beiden Komplexen ähnlich groß sind wie in Pt(dpyb)Cl, ist der für ΔE_{II-I} gefundene Wert in Pt(dpyb)I mit 8.7 cm^{-1} deutlich größer als in Pt(dpyb)Cl mit 5.7 cm^{-1} und in Pt(dpyb)Br mit 5.8 cm^{-1} .

Dieser Unterschied spiegelt sich im Emissionsverhalten bei 1.2 K wider: Für Pt(dpyb)Br kann bei dieser Temperatur Emission aus den Subniveaus I und II beobachtet werden, im Falle von Pt(dpyb)I ist Zustand II aufgrund der höheren Aufspaltung hingegen ausgefroren und die Emission resultiert einzig aus Subniveau I. Bei höheren Temperaturen dominiert für beide Komplexe jeweils der die höchste Oszillatorstärke aufweisende Übergang $II \rightarrow 0$ die Emission im Bereich der elektronischen Ursprünge. Der jeweilige Übergang $III \rightarrow 0$ tritt wie im Falle von Pt(dpyb)Cl auch bei 20 K nur als Schulter auf.

7.5.2.2 Abklingverhalten

Das in Emission bei tiefen Temperaturen beobachtete Verhalten zeigt sich auch im in Abbildung 7-17 dargestellten temperaturabhängigen Verlauf der thermalisierten Emissionsabklingdauer der jeweiligen T_1 -Zustände von Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I. Während für den Brom-Komplex bereits zwischen 1.2 K und 1.8 K ein deutlicher Abfall der Abklingdauer aufgrund der thermischen Besetzung von Subniveau II beobachtet werden kann, liegt für den Iod-Komplex in diesem Temperaturbereich ein Plateau vor, da die thermische Besetzung von II und die resultierende Abnahme von τ_{therm} erst bei höheren Temperaturen eintritt.

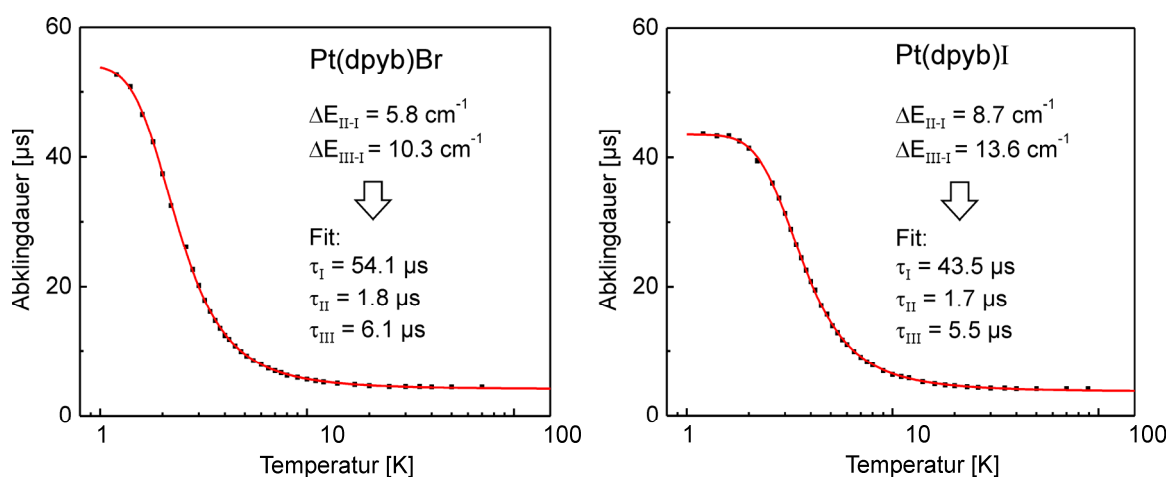


Abbildung 7-17: Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauern von Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen von Gleichung (3.8) an die Messdaten, die jeweils aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden in beiden Fällen nicht variiert. Anregung bei 355 nm, Detektion der Emission für Pt(dpyb)Br am elektronischen Übergang $II \rightarrow 0$ (20239 cm^{-1}) und für Pt(dpyb)I am elektronischen Übergang $I \rightarrow 0$ (20025 cm^{-1}) ($T \leq 2.6 \text{ K}$) bzw. am elektronischen Übergang $II \rightarrow 0$ (20034 cm^{-1}) ($T > 2.6 \text{ K}$).

Für beide Komplexe kann die Temperaturabhängigkeit von τ_{therm} mit sehr guter Genauigkeit durch Gleichung (3.8) angepasst werden. Die bereits aus hochaufgelösten Spektren bekannten Nullfeldaufspaltungsparameter wurden für die Anpassungen nicht variiert, die resultierenden individuellen Abklingdauern der T_1 -Subniveaus sind in Abbildung 7-17 angegeben.

Abbildung 7-18 zeigt zusammenfassend die Energieniveaudiagramme der T_1 -Zustände von Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I. Während die Gesamtnullfeldaufspaltung von Pt(dpyb)Br mit 10.3 cm^{-1} nur geringfügig größer ist als die von Pt(dpyb)Cl mit 9.9 cm^{-1} , wird für Pt(dpyb)I ein höherer Wert von 13.6 cm^{-1} gefunden. Mit Verweis auf die in Kapitel 3.2 vorgestellte empirische Ordnungsskala handelt es sich bei den emittierenden Zuständen aller drei Komplexe um hauptsächlich ligandenzentrierte Triplets mit in der Reihenfolge Cl-Br-I leicht zunehmenden $^3\text{MLCT}$ -Beimischungen. Der etwas höhere MLCT-Charakter des T_1 von Pt(dpyb)I spiegelt sich auch in der auf 300 K extrapolierten thermalisierten Emissionsabklingdauer von $\tau_{therm}(300\text{ K}) = 3.7\text{ }\mu\text{s}$ wider, für Pt(dpyb)Cl und Pt(dpyb)Br ergeben sich geringfügig längere Zeitkonstanten von 4.0 bzw. 4.1 μs .

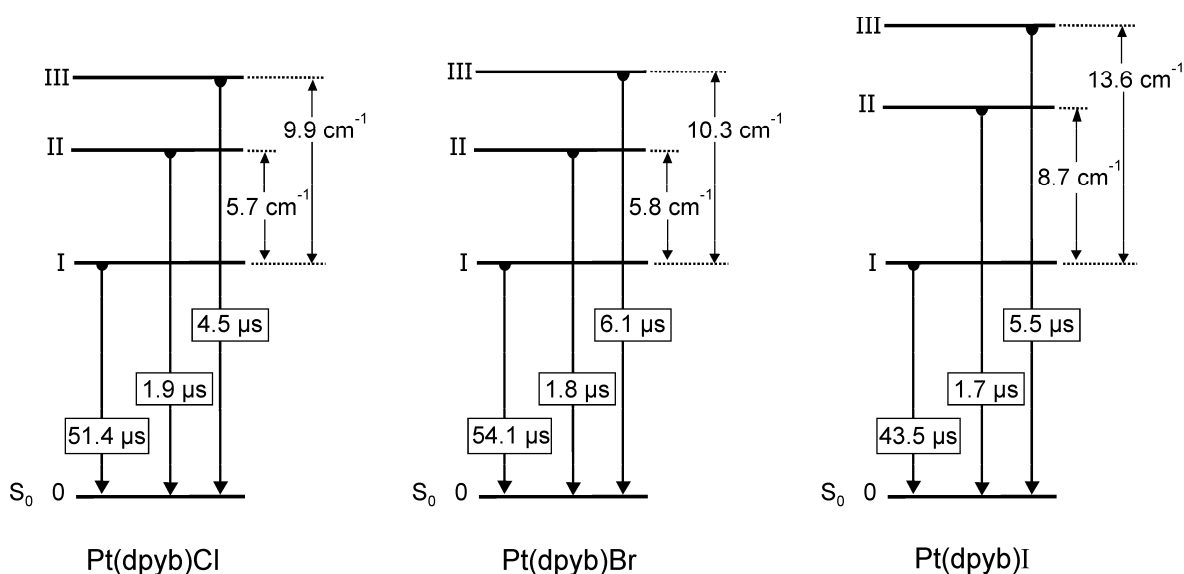


Abbildung 7-18: Energieniveaudiagramme der T_1 -Zustände von Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I.

7.5.2.3 Vibrationssatellitenstrukturen in Emission

Abbildung 7-19 zeigt lagenselektive Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan bei $T = 4.2\text{ K}$. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind alle Spektren relativ zur Energie des jeweiligen elektronischen Ursprungs II dargestellt. Wie im Falle von Pt(dpyb)Cl in Kapitel 7.2.2.3 beschrieben, können auch die in den Spektren der anderen beiden Verbindungen auftretenden Vibrationssatelliten größtenteils Franck-Condon-aktiven Moden in der Emission von Subniveau II zugeordnet werden. Vibronisch

induzierte Moden in der Emission des niedrigsten Subniveaus I treten vor allem für Pt(dpyb)I auch bei 4.2 K noch deutlich in Erscheinung und sind durch Sterne gekennzeichnet.

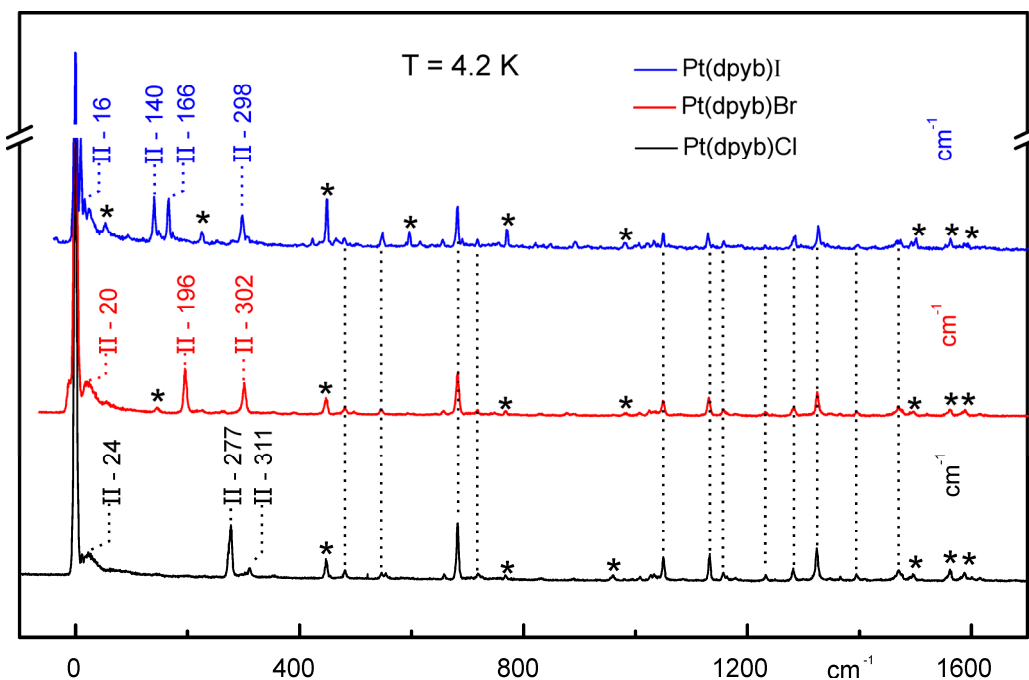


Abbildung 7-19: Lagenselektive Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan bei $T = 4.2$ K. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind alle Spektren relativ zur Energie des jeweiligen elektronischen Ursprungs II dargestellt. Vertikale gestrichelte Linien kennzeichnen in der Emission aller drei Substanzen auftretende Vibrationssatelliten Franck-Condon aktiver Moden, Satelliten Herzberg-Teller-aktiver Moden in der Emission des jeweiligen T_1 -Unterzustandes I sind durch Sterne gekennzeichnet. Anregung für Pt(dpyb)Cl bei 355 nm, für Pt(dpyb)Br bei 20910 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{II} + 671\text{ cm}^{-1}$) und für Pt(dpyb)I bei 20706 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{II} + 672\text{ cm}^{-1}$).

Ein Vergleich der drei Spektren zeigt, dass im Energiebereich über 400 cm^{-1} ausschließlich dieselben FC-aktiven Moden mit identischer Energie auftreten (durch vertikale Striche gekennzeichnet). Es handelt sich folglich um nahezu „reine“ Pt-dpyb- bzw. Intra-dpyb-Moden. Im Bereich niederenergetischerer Schwingungen ist diese Übereinstimmung jedoch aufgehoben, die entsprechenden Moden werden folglich signifikant von den Halogensubstituenten beeinflusst.

Eine eindeutige Identifizierung von Banden als Vibrationssatelliten von Pt-Halogen-Streckschwingungen durch Vergleiche mit den Vibrationsenergien literaturbekannter Pt-Halogen-Verbindungen gestaltet sich schwierig, da die entsprechenden Frequenzen stark von der Art des Liganden in *trans*-Position zum Halogen beeinflusst werden (*trans*-Effekt).^{463,464} Eine gute Vergleichsmöglichkeit für die vorliegenden Komplexe bieten die IR-Spektren von *trans*-[Pt(PEt₃)(Ph)X] (PEt₃ = Triethylphosphin, Ph = Phenyl, X = Cl, Br) da diese Verbindungen ebenfalls einen Phenylring in *trans*-Position zum Halogen aufweisen.⁴⁶⁴ Die für diese Substanzen bestimmten Energien der Pt-Halogen-Streck-

schwingungen von $\nu(\text{Pt-Cl}) = 270 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{Pt-Br}) = 184 \text{ cm}^{-1}$ stehen in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 7-19 auftretenden FC-aktiven Moden mit Energien von 277 cm^{-1} (Pt(dpyb)Cl) und 196 cm^{-1} (Pt(dpyb)Br). Eine Zuordnung dieser Vibrations-satelliten zu Pt-Halogen-Streckschwingungen ist also vermutlich gerechtfertigt.

Da leider – soweit bekannt – die Energien von Pt-I-Streckschwingungen in Molekülen mit einer *trans*-ständigen Phenylgruppe bisher nicht bestimmt wurden, müssen für eine Zuordnung der in Pt(dpyb)I auftretenden niederfrequenten Moden die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ähnlicher Moleküle herangezogen werden. So finden sich für Pt(bpy)₂I₂, *cis*-Pt(py)₂I₂ (py = Pyridin) und *cis*-Pt(en)₂I₂ (en = Ethylendiamin) Werte für $\nu(\text{Pt-I})$ zwischen 156 und 178 cm^{-1} .^{465,466} Da der starke *trans*-Effekt einer Phenylgruppe im Allgemeinen zu einer Erniedrigung der Vibrationsenergie führt,^{463,464} kann im Falle von Pt(dpyb)I anhand der vorliegenden Daten keine eindeutige Zuordnung erfolgen, sowohl die Mode mit 140 cm^{-1} als auch die mit 166 cm^{-1} könnte der Pt-I-Streckschwingung entsprechen. Eine exakte Klassifizierung der anderen substanzspezifischen niederenergetischen Vibrationsmoden der drei Verbindungen (siehe Abbildung 7-19) ist aufgrund des Fehlens von Normalkoordinatenanalysen bisher ebenfalls nicht möglich.

Weitere Unterschiede in den Emissionsspektren der jeweiligen T₁-Subniveaus II der Komplexe treten im Bereich niederenergetischer Gitterschwingungen auf. Das Maximum der jeweils schwach an den elektronischen Ursprung ankoppelnden Phononenseitenbande verschiebt sich in der Reihenfolge Cl-Br-I von 24 über 20 nach 16 cm^{-1} zu niedrigerer Energie.

Abbildung 7-20 zeigt lagenselektive Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in *n*-Oktan bei $T = 1.2 \text{ K}$, alle Spektren sind relativ zur Energie des jeweiligen elektronischen Ursprungs I dargestellt. Die Emission aller Komplexe wird bei dieser Temperatur vom niedrigsten T₁-Subniveau I dominiert, für Pt(dpyb)Cl und Pt(dpyb)Br treten zusätzlich Satelliten von Zustand II auf (siehe Kapitel 7.2.2.3 und Abbildung 7-16). Diese Vibrationssatelliten sind mit Sternen gekennzeichnet.

Ein Vergleich der auftretenden Vibrationssatellitenstrukturen zeigt, dass sämtliche für Pt(dpyb)Cl in Kapitel 7.2.2.3 als Herzberg-Teller-aktiv klassifizierten Moden in der Emission von Subniveau I auch im Falle der anderen beiden Halogenkomplexe bei identischer Energie auftreten. Die Halogenliganden haben auf die vibronisch induzierten Moden der jeweils tiefsten T₁-Unterzustände somit keinen direkten Einfluss. Einzig für Pt(dpyb)I koppeln die bei 4.2 K in der Emission von II auftretenden intensiven FC-aktiven Moden mit Energien von 140 und 166 cm^{-1} auch an den elektronischen Ursprung I. Das Auftreten FC-aktiver Moden in der Emission von Subniveau I wurde auch für Pt(4,6-dFdpb)Cl beobachtet (siehe Kapitel 7.3.2.3) und kann mit der etwas höheren Oszillatorstärke des $I \leftrightarrow 0$ -Überganges von Pt(dpyb)I verglichen mit Pt(dpyb)Cl und Pt(dpyb)Br begründet werden.

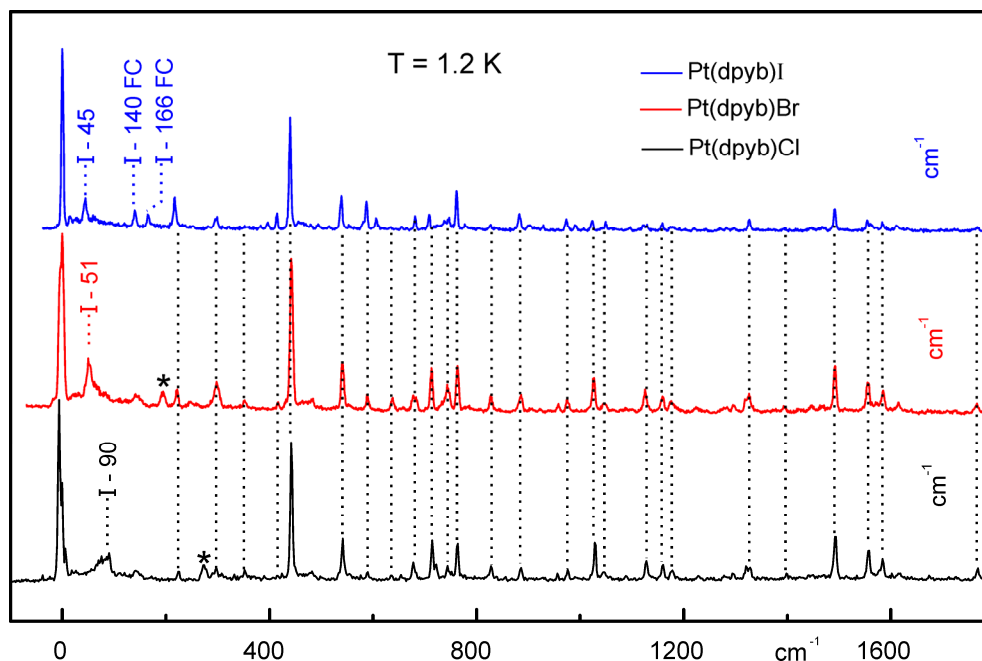


Abbildung 7-20: Lagenselektive Emissionsspektren von Pt(dpyb)Cl , Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I in n -Oktan bei $T = 1.2$ K. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind alle Spektren relativ zur Energie des jeweiligen elektronischen Ursprungs I dargestellt. Vertikale gestrichelte Linien kennzeichnen in der Emission aller drei Substanzen auftretende Herzberg-Teller-aktive Vibrationssatelliten, die Satelliten Franck-Condon-aktiver Moden in der Emission des jeweiligen T_1 -Unterzustandes II sind durch Sterne markiert. Anregung für Pt(dpyb)Cl bei 355 nm, für Pt(dpyb)Br bei 20910 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{II} + 671\text{ cm}^{-1}$) und für Pt(dpyb)I bei 20706 cm^{-1} ($0 \rightarrow \text{II} + 672\text{ cm}^{-1}$).

Signifikante Unterschiede in der 1.2 K-Emission der drei Komplexe zeigen sich einzig im Bereich niederenergetischer Gitterschwingungen. Die entsprechenden Phononenseitenbanden verschieben sich in der Reihenfolge Cl-Br-I zu niedrigeren Energien, die entsprechenden Maxima liegen bei 90, 51 und 45 cm^{-1} . Bezüglich der Phononenenergien tritt folglich derselbe Trend auf wie im Falle der 4.2 K-Emissionsspektren für die jeweiligen Ursprünge II beobachtet. Es sei jedoch angemerkt, dass die an die jeweiligen Ursprünge I ankoppelnden und relativ intensiven Phononenseitenbanden bei deutlich höherer Energie liegen und teilweise stark asymmetrisch sind. Die unterschiedlichen Strukturen und Energien der Phononenseitenbanden werden im Folgenden nicht weiter diskutiert.

7.5.3 Diskussion

Die in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen gegenüberstellenden Untersuchungen zeigen, dass die Komplexe Pt(dpyb)Cl , Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I sowohl in flüssiger Lösung bei 300 K, als auch in einer n -Oktan Shpol'skii-Matrix vergleichbare photophysikalische Eigenschaften aufweisen, es können allerdings geringfügige systematische

Unterschiede beobachtet werden. So liegen die $^1\text{MLCT}$ -Absorptionsbanden in Pt(dpyb)I verglichen mit den anderen beiden Verbindungen bei niedrigerer Energie. Auch die Emissionsspektren bei Raumtemperatur zeigen in der Reihenfolge Cl-Br-I eine leichte Rotverschiebung, bei gleichzeitiger Zunahme der gemittelten radiativen und auch der nichtradiativen Desaktivierungsrate. Die emittierenden T_1 -Zustände der drei Verbindungen weisen außerdem ähnliche Nullfeldaufspaltungen auf. Für Pt(dpyb)Cl und Pt(dpyb)Br können mit jeweils etwa 10 cm^{-1} nahezu identische Werte beobachtet werden, die Gesamtaufspaltung von Pt(dpyb)I ist mit etwa 14 cm^{-1} hingegen etwas größer. Des Weiteren ist die thermalisierte T_1 -Emissionsabklingdauer des Iod-Komplexes bei 300 K etwas kürzer.

Die Unterschiede der photophysikalischen Eigenschaften der drei Halogenkomplexe sind weitaus geringer als für systematisch variierte Re(I)- und Ru(II)-Komplexe mit Cl-, Br- und I-Liganden, was in diesen Fällen durch eine Änderung der Natur des emittierenden Zustandes von MLCT zu XLCT in der Reihenfolge $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ interpretiert wurde.⁴⁵⁸⁻⁴⁶¹ In den in vorliegenden Verbindungen können die T_1 -Zustände hingegen als weitgehend ligandenzentriert (^3LC) mit moderaten $^3\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden. Der MLCT-Anteil des Iod-Komplexes ist aufgrund der höheren Gesamtnullfeldaufspaltung, der kürzeren thermalisierten Emissionsabklingdauer und der höheren gemittelten radiativen Rate bei Raumtemperatur messbar höher.

In den hochaufgelösten Emissionsspektren der drei Komplexe können Franck-Condon-aktive Moden identifiziert werden, die vermutlich Pt-Halogen-Streckschwingungen entsprechen. Die höherenergetischeren FC-aktiven Moden liegen hingegen bei allen Verbindungen bei identischer Energie, wie auch sämtliche vibronisch induzierten Moden in der Emission der jeweiligen Unterzustände I. Es handelt sich dabei folglich um Grundzustandsvibrationen des Pt(dpyb)-Fragments, die durch die Halogenliganden nicht nennenswert beeinflusst werden.

Die beobachteten Unterschiede in den Verbindungen Pt(dpyb)X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) können höchstwahrscheinlich hauptsächlich auf die in der Reihenfolge Cl-Br-I abnehmende Ligandenfeldstärke der Halogenliganden zurückgeführt werden, was eine vor allem für den Iod-Komplex ausgeprägte Destabilisierung der besetzten Pt(II)-d-Orbitale zur Folge hat. Unter der Annahme identischer Energien der π - und π^* -Orbitale des (dpyb)-Liganden führt dies zu der beobachteten Rotverschiebung der $^1\text{MLCT}$ -Absorptionen.

Die Stabilisierung der MLCT-Zustände bedingt außerdem kleinere LC-MLCT-Aufspaltungen und somit – bei Beschreibung des T_1 als ^3LC -Zustand mit $^3\text{MLCT}$ -Anteilen durch Konfigurationswechselwirkung – eine Verringerung der Emissionsenergie und einen höheren MLCT-Charakter des T_1 von Pt(dpyb)I aufgrund des geringeren ^3LC - $^3\text{MLCT}$ -Abstandes. Dies drückt sich in der verglichen mit den anderen beiden Komplexen höheren T_1 -Nullfeldaufspaltung und den höheren individuellen radiativen Raten der T_1 -Subniveaus

aus. Letztere führen zu der kürzeren thermalisierten Emissionsabklingdauer und der höheren gemittelten radiativen Rate bei Raumtemperatur.

Des Weiteren bewirkt die geringere Ligandenfeldstärke von Iod eine Stabilisierung des unbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals. Die durch die geringere d-Orbital-Aufspaltung bedingte Stabilisierung metallzentrierter dd^* -Zustände und die resultierende verstärkte Emissionslöschung bei 300 K durch ihre erhöhte thermische Besetzung sind vermutlich die Ursache für die etwas höhere nichtradiative Rate des Iod-Komplexes bei Raumtemperatur verglichen mit Pt(dpyb)Cl und Pt(dpyb)Br (siehe Tabelle 7-4). Die geschilderten Sachverhalte sind in Abbildung 7-21 schematisch veranschaulicht.

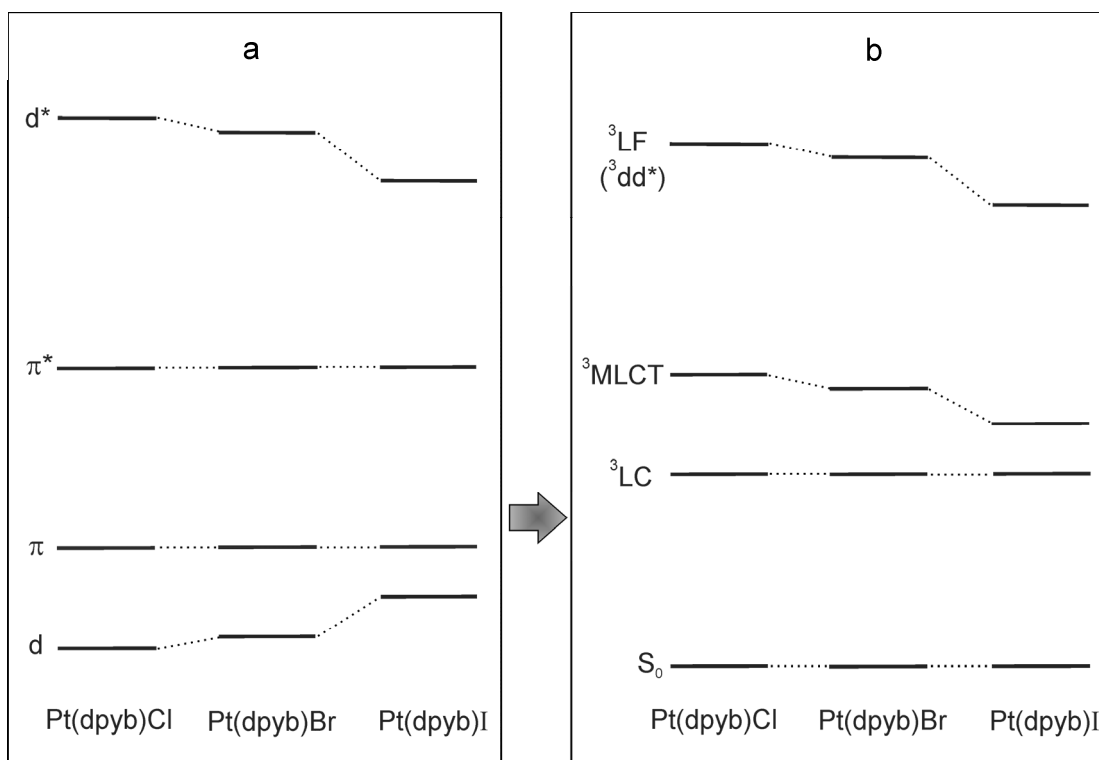


Abbildung 7-21: Schematische Darstellung von Grenzorbitalen in Pt(dpyb)Cl, Pt(dpyb)Br und Pt(dpyb)I (a) sowie daraus resultierende elektronisch angeregte Triplett-Zustände (b). In (a) sind für jede Substanz vereinfacht nur jeweils ein besetztes π - und d -Orbital sowie ein unbesetztes π^* - und d^* -Orbital abgebildet, in (b) nur die jeweils niedrigsten 3LC -, 3MLCT - und 3LF -Zustände sowie der Singulett-Grundzustand S_0 .

Es kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, dass die entsprechend der höheren Kernladungszahl höhere Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Iod verglichen mit Chlor und Brom Einfluss auf die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-MLCT-Zuständen hat (siehe Kapitel 4.3) und ebenfalls zu der höheren Nullfeldaufspaltung und den höheren radiativen Raten der T_1 -Subniveaus von Pt(dpyb)I beiträgt. Da es sich bei den entsprechenden SOC-Matrixelementen um Mehrzentrenintegrale handelt (die Wellenfunk-

tionen der d-Orbitale sind am Pt(II)-Zentrum lokalisiert), sollten die entsprechenden Beiträge mit Verweis auf die Ausführungen in Kapitel 4.2 allerdings vernachlässigbar sein. Das Auftreten von Pt-Halogen-Streckschwingungen in der Emission des jeweiligen T_1 -Unterzustands II zeigt, dass die entsprechenden Moden an die elektronischen T_1 - S_0 -Übergänge ankoppeln. Es handelt sich bei den Halogenliganden in Pt(dpyb)X ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) folglich nicht um reine Hilfsliganden. Die weitgehend ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften der drei Verbindungen deuten allerdings darauf hin, dass der Halogen Einfluss auf die Emissionseigenschaften der Komplexe hauptsächlich auf die unterschiedlichen Ligandenfeldstärken beschränkt werden kann und die elektronischen Anteile an den entsprechenden Wellenfunktionen gering sein sollten.

8. Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden

8.1 Vorbemerkungen

In den vorangehenden Kapiteln wurde deutlich, dass Pt(II)-Komplexe mit dreizähligen N[^]C[^]N[^]-koordinierenden Liganden in vieler Hinsicht vorteilhaftere photophysikalische Eigenschaften aufweisen als vergleichbare Materialien mit zweizähligen N[^]C[^]-koordinierenden Liganden, was zu großen Teilen auf die erhöhte Molekülrigidität der zuerst genannten Substanzgruppe zurückgeführt wurde. Im Hinblick auf diese Schlussfolgerung liegt es nahe, durch die Verwendung von vierzähligen koordinierenden Liganden eine weitere Optimierung der Eigenschaften von Pt(II)-Komplexen im Hinblick auf OLED-Anwendungen zu erwarten. Erst kürzlich vorgestellte entsprechende Materialien mit N[^]C[^]C[^]N[^]- und C[^]N[^]N[^]C[^]-koordinierenden Liganden weisen in der Tat hohe Photolumineszenzquantenaufbeuten auf^{251,403,467} und zeigen auch als OLED-Emitter vielversprechendes Potential.⁴⁶⁷

Neben diesen cyclometallierten Komplexen wurde auch von Pt(II)-Materialien mit vierzähligen O[^]N[^]N[^]O[^]-koordinierenden Bis(phenoxy)-Diimin-Liganden berichtet, die ebenfalls eine effiziente Raumtemperatur-Phosphoreszenz zeigen und als Emmitter in OLEDs eingesetzt wurden.⁴⁶⁸ Eine weitere Klasse vierzähliger O[^]N[^]N[^]O[^]-koordinierender Liganden basiert auf dem auch als H₂-Salen bekannten chelatisierenden *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-Ethylendiamin. Übergangsmetallkomplexe des Dianions Salen²⁻ sind seit langem als effiziente Katalysatoren für enantioselektive organische Reaktionen bekannt,^{469,470,471} fluoreszierende Zink(II)-Salen-Komplexe dienen außerdem als Emmitter in (wenngleich wenig effizienten) blau emittierenden OLEDs.⁴⁷² Erste Studien von Pt(II)-Salen-Komplexen haben gezeigt, dass diese bei Raumtemperatur phosphoreszieren⁴⁷³ und ebenfalls als OLED-Emitter geeignet sind.⁴⁷⁴

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die photophysikalischen Eigenschaften von sieben Pt(II)-Salen-Komplexen untersucht (siehe Abbildung 8-1), die sich sowohl in der Art der N[^]N[^]-Verbrückung, als auch in den funktionellen Gruppen am Ligandengerüst unterscheiden. Die Emission kann durch diese systematischen Variationen über einen relativ großen spektralen Bereich verschoben werden. Da eine große Anzahl vergleichbarer Komplexe zur Verfügung stand, liegt das Hauptaugenmerk der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen auf einer gegenüberstellenden Analyse der radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsmechanismen dieser Substanzklasse.

Teile der in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht und sind in Referenz 475 zu finden.

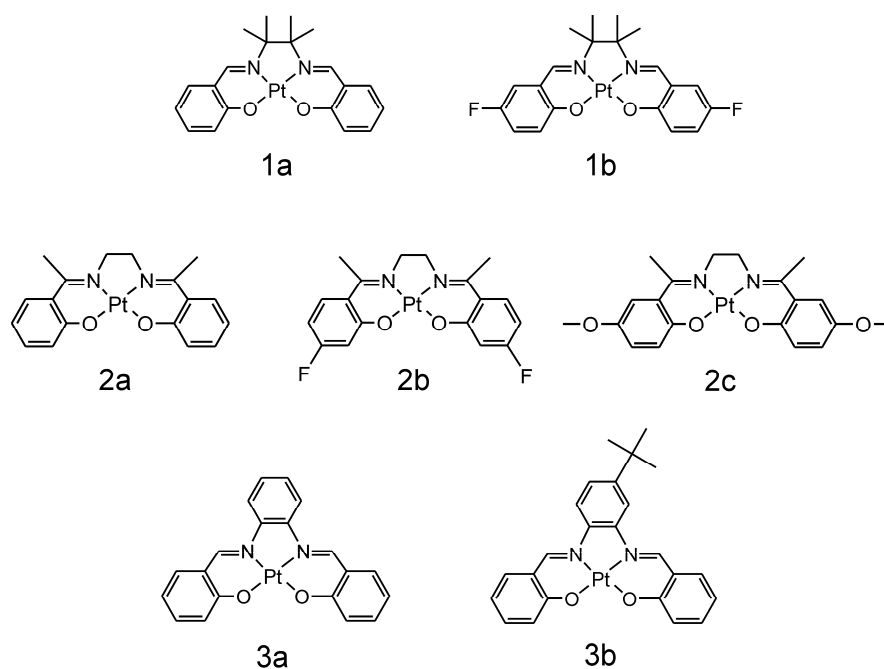


Abbildung 8-1: Strukturen der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe.

8.2 Photophysik bei Raumtemperatur

Abbildung 8-2 zeigt die Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe bei Raumtemperatur in THF. Die Absorptionen der Verbindungen 1a - 2c sind strukturell sehr ähnlich, ihre energetischen Positionen hängen allerdings merklich von den jeweiligen funktionellen Gruppen am Liganden ab (siehe unten). 3a und 3b zeigen aufgrund des erweiterten π -Systems deutlich rotverschobene Absorptionsbanden. Intensive Banden unter etwa 375 nm (26670 cm^{-1}) (1a - 2c) bzw. 410 nm (24390 cm^{-1}) (3a, b) entsprechen Übergängen in ^1LC - ($^1\pi\pi^*$ -) Zustände der Salen-Liganden, die niederenergetischeren Absorptionen werden in Analogie zu anderen Pt(II)-Komplexen mit N $^{\wedge}$ O-kordinierenden Liganden^{168,468,476} Übergängen in Singulett-Zustände von gemischtem MLCT- und ILCT- (Intra-Ligand Charge-Transfer-) Charakter zugeordnet. Der ILCT-Prozess wird in der Literatur durch einen Transfer eines nichtbindenden Elektrons der Phenoxid-Gruppen in ein π^* -Orbital der Diimin-Einheit (lone pair $\rightarrow \pi^*$) beschrieben.^{168,468,476} Untersuchungen der Solvatochromie der niederenergetischen Absorptionen von Komplex 1a zeigen, dass diese Zuordnung auch für die vorliegenden Verbindungen als zutreffend angenommen werden kann: Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität werden die entsprechenden Absorptionsbanden signifikant zu höherer Energie verschoben (negative Solvatochromie).⁴⁷⁵ Der Grundzustand wird durch Lösungsmittel hoher Polarität folglich stärker stabilisiert als die entsprechenden angeregten Singulett-Zustände, was konsistent mit einem erhöhten Dipolmoment im Grundzustand ist und auf eine deutliche Beteiligung der polaren Phenoxidgruppen an den besetzten Grenzorbitale hindeutet.

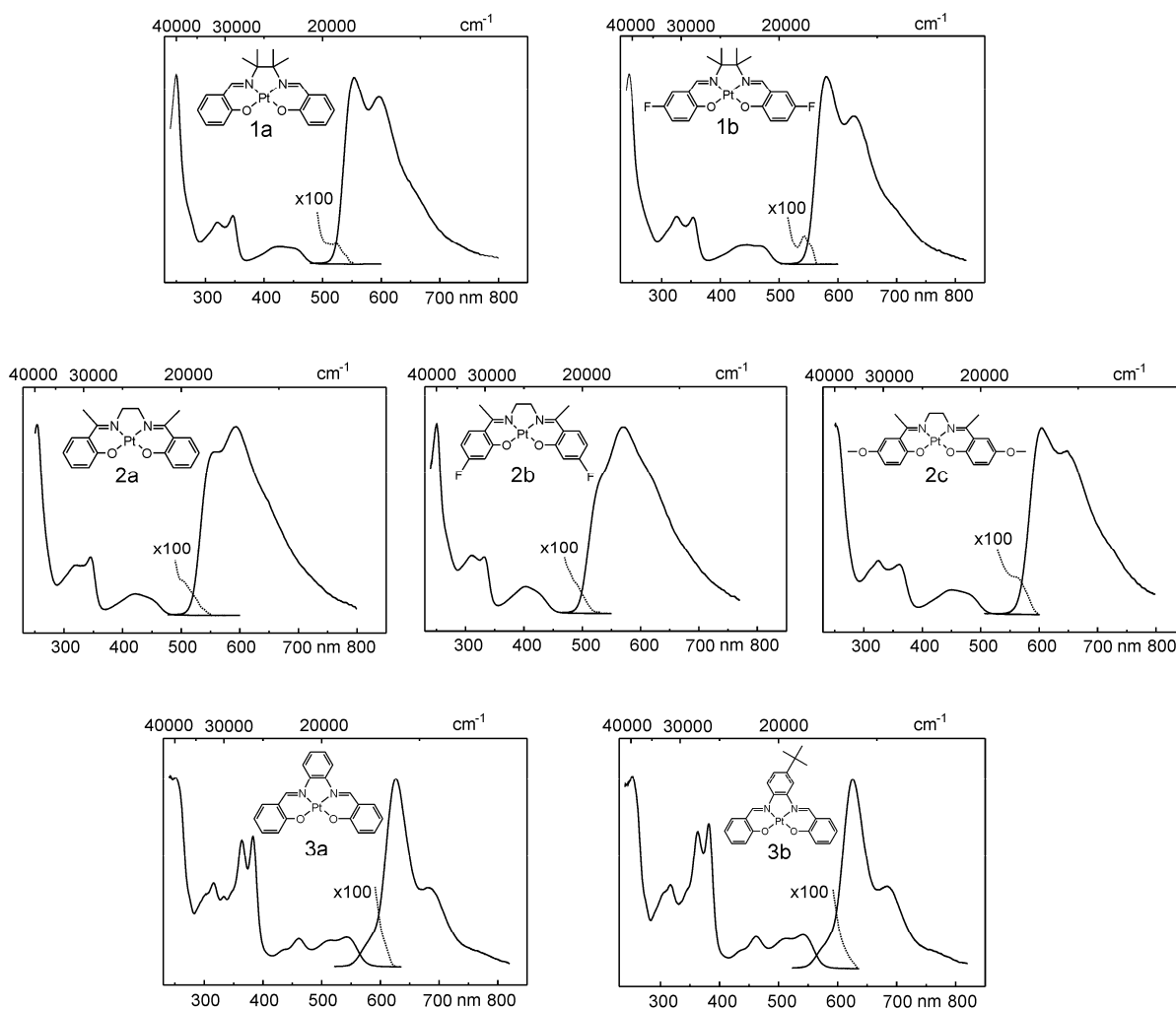


Abbildung 8-2: Absorptions- und Emissionsspektren der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe in THF ($c \approx 10^{-5}$ mol/L) bei $T = 300$ K. Die Absorptionsspektren sind in den Bereichen schwacher Absorbanz um den Faktor 100 vergrößert.

Nach 100-facher Vergrößerung der Absorptionsspektren werden für alle Komplexe die schwachen Absorptionen in den tiefsten Triplett-Zustand sichtbar. Im Hinblick auf die diskutierte Orbitalnatur der tiefsten Singulett-Zustände kann der T_1 -Zustand der Pt(II)-Salen-Komplexe als $^3\text{ILCT}$ mit $^3\text{MLCT}$ -Beimischungen klassifiziert werden. Für eine Quantifizierung des MLCT-Charakters sei auf das folgende Kapitel verwiesen. Analog zum Absorptionsverhalten wird auch der Emissionsbereich durch die Ausdehnung des chromophoren Systems stark und durch die jeweiligen funktionellen Gruppen am Liganden moderat beeinflusst. So ist die Emission von 3a und 3b aufgrund des vergrößerten chromophoren Systems verglichen mit den anderen Substanzen deutlich rotverschoben. Der Effekt verschiedener funktioneller Gruppen lässt sich gut an den Komplexen 2a - 2c veranschaulichen: Die Emission von 2b mit elektronenziehenden Fluor-Gruppen ist verglichen mit der von 2a blauverschoben, die von 2c mit elektronenschiebenden Methoxy-Gruppen liegt hingegen bei niedrigerer Energie. Beide Effekte unterstreichen die

obige Annahme, dass das HOMO signifikanten Phenoxid-Charakter hat und durch entsprechende Substitution stabilisiert oder destabilisiert werden kann.

Die Emission von 1b ist hingegen trotz zweier Fluor-Liganden verglichen mit der von 1a rotverschoben, allerdings liegt in diesem Fall eine andere Substitutionsposition am Phenoxidring vor als für 2b. Entsprechende Effekte wurden auch für andere Pt(II)-Komplexe mit N[^]C-kordinierenden Liganden beobachtet und mit einer unterschiedlichen Elektronendichteverteilung an den verschiedenen Substitutionspositionen begründet.³¹⁴ Mit Verweis auf die Argumentation in Referenz 314 kann auch hier angenommen werden, dass für Komplex 1b der mesomere Effekt der F-Substituenten stärker ist als ihr elektronenziehender Charakter. Die resultierenden Rückbindungen destabilisieren das HOMO und führen zu der beobachteten Rotverschiebung der Emission.^{aa}

Des Weiteren unterscheiden sich die untersuchten Verbindungen deutlich in der Struktur der Emissionsspektren. Für 3a und 3b ist die dem jeweiligen rein elektronischen Übergang entsprechende Bande am weitaus intensivsten. Niederenergetischere Emissionsbanden, die überlappenden Grundzustandsmoden entsprechen, sind deutlich schwächer. In den Spektren von 2a, 2b und 2c weisen diese Vibrationsbanden relativ zur Ursprungsbande hingegen signifikant höhere Intensitäten auf, für 2a und 2b sind sie sogar am intensivsten. Die dem rein elektronischen Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ entsprechende Bande kann in der Emission von 2b nur als Schulter an der blauen Flanke des Emissionsspektrums beobachtet werden. Das auftretende Verhalten deutet auf stark unterschiedliche Verzerrungen der Komplexgeometrie im T_1 verglichen mit der im jeweiligen Grundzustand hin, was zu unterschiedlichen Huang-Rhys-Parametern der Vibrationsmoden und unterschiedlichen Intensitäten der (überlappenden) Progressions- und Kombinationsglieder führt (siehe Kapitel 3.5). Diese Aspekte werden in Kapitel 8.4 detailliert analysiert.

Im Falle der Emissionsspektren der Komplexe 3a und 3b kann an der hochenergetischen Flanke der elektronischen Ursprungsbande eine schwache Schulter identifiziert werden, die mit den niederenergetischsten ¹MLCT/¹ILCT-Absorptionen überlappt. Die entsprechende Emissionsbande tritt sowohl in den Photolumineszenzspektren der Komplexe in anderen Lösungsmitteln und als Film in PMMA auf, als auch in Elektrolumineszenzspektren von OLEDs mit 3a als Emittor.⁴⁷⁵ Bei Erniedrigung der Temperatur auf 77 K verschwindet sie hingegen vollständig (siehe Kapitel 8.4.3). Des Weiteren ist das an der Schulter detektierte Anregungsspektrum identisch zu dem am Maximum detektierten, wodurch eine Verunreinigung als Ursache ausgeschlossen werden kann (nicht gezeigt). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ursache dieser unerwarteten Bande nicht weiter untersucht, es soll trotzdem eine mögliche Erklärung gegeben werden. Aufgrund der Überlappung mit den niederenergetischsten Singulett-Absorptionen könnte es sich um thermisch aktivierte

^{aa} Da Fluorsubstitution im Falle der in den Kapiteln 6 und 7 untersuchten Komplexe ausschließlich zu einer Blauverschiebung der Emission führt, kann der mesomere Effekt in diesen Fällen als vernachlässigbar gegenüber dem induktiven Effekt angesehen werden.

verzögerte Fluoreszenz handeln, die aus der durch eine geringe S_1 - T_1 -Aufspaltung bei Raumtemperatur möglichen thermischen Rückbesetzung des S_1 -Zustandes resultiert.^{477,478} Das exklusive Auftreten dieses Effektes in den Verbindungen 3a und 3b mit den niederenergetischsten Emissionen kann durch die bekannte Verringerung der S_1 - T_1 -Aufspaltung mit zunehmender Größe des chromophoren Systems rationalisiert werden.⁵¹ Des Weiteren wurden für organische Moleküle und Polymere mit Heteroatomen, die emittierende Zustände von $n\pi^*$ -Charakter aufweisen, außergewöhnlich kleine Energiedifferenzen zwischen S_1 und T_1 gefunden.^{479,480} Der ausgeprägte ILCT- (lone pair $\rightarrow \pi^*$, d.h. $n \rightarrow \pi^*$) Charakter der tiefsten elektronischen Zustände lässt vermuten, dass dies auch für die vorliegenden Substanzen gelten könnte. Es bleibt weiterführenden Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren und der Abklingdauer überlassen, dieses Phänomen endgültig zu klären.

In Tabelle 8-1 sind die Emissionseigenschaften der sieben untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe bei Raumtemperatur zusammengefasst. Die Abklingdauern in sauerstoffbefreiten THF-Lösungen liegen in einem Bereich zwischen 2.4 und 4.8 μs , die Emissionsquantenausbeuten zwischen 0.10 und 0.27. Die Desaktivierung wird folglich für alle Komplexe hauptsächlich durch nichtradiative Prozesse bestimmt, wenngleich in unterschiedlich starkem Ausmaß. Für weiterführende Untersuchungen zu den radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsprozessen der untersuchten Verbindungen sei auf die folgenden Kapitel verwiesen.

Tabelle 8-1: Photophysikalische Daten der Emissionen der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe in THF ($c \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$) bei $T = 300 \text{ K}$.

Substanz	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b
λ_{max} [nm]	554	580	593	570	604	625	627
τ_{em} [μs]	4.7	3.1	2.6	2.4	3.2	4.6	4.8
ϕ_{PL}	0.27	0.16	0.14	0.10	0.12	0.25	0.24
k_r [s^{-1}]	$5.7 \cdot 10^4$	$5.2 \cdot 10^4$	$5.4 \cdot 10^4$	$4.2 \cdot 10^4$	$3.8 \cdot 10^4$	$5.4 \cdot 10^4$	$5.0 \cdot 10^4$
k_{nr} [s^{-1}]	$1.6 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$

8.3 Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe sind vollständig unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Alkanen. Auch durch die Verwendung von Lösungsvermittlern und von CH₂Cl₂ als Tieftemperaturmatrix konnten keine hochaufgelösten Spektren bei kryogenen Temperaturen erhalten werden, weshalb die Eigenschaften der emittierenden T₁-Zustände der Materialien auf indirektem Weg über die Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer in polykristallinem THF bestimmt wurden (siehe Kapitel 3.3). Abweichungen von monoexponentiellem Abklingen können lediglich bei tiefsten Temperaturen beobachtet und auf Spin-Gitter-Relaxations-Effekte zurückgeführt werden. Der temperaturabhängige Verlauf der thermalisierten Emissionsabklingdauer von Komplex 1a sowie eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die experimentellen Daten sind in Abbildung 8-3a beispielhaft dargestellt. Die ermittelten Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} und individuellen Abklingdauern der T₁-Subniveaus τ_I , τ_{II} und τ_{III} sind im Inset angegeben. Abbildung 8-3b zeigt das entsprechende Energieniveaudiagramm des T₁-Zustandes.

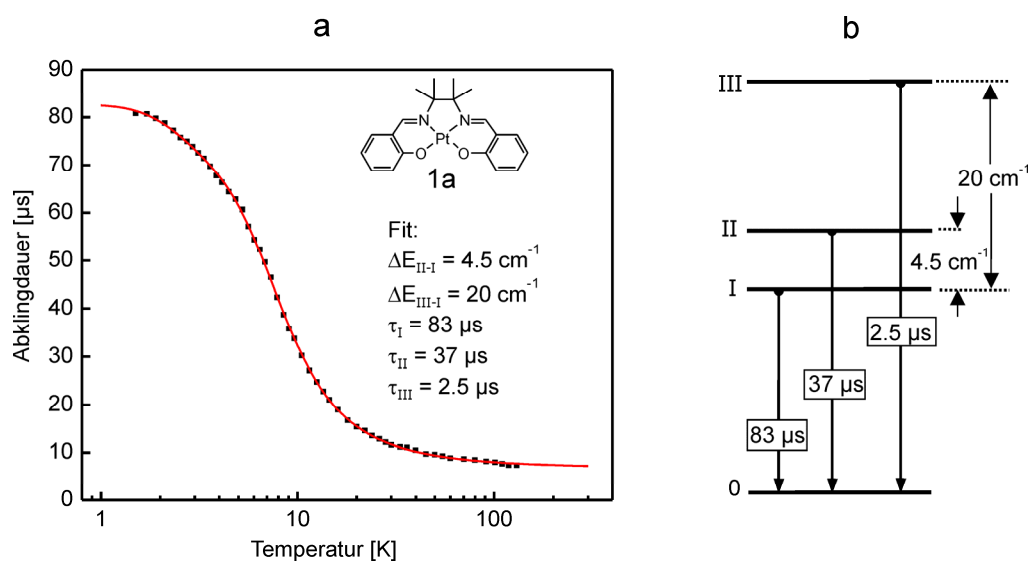


Abbildung 8-3: (a) Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer von Komplex 1a in THF. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung von Gleichung (3.8) an die Messdaten. Anregung bei 355 nm, Detektion der Emission bei 540 nm. (b) Energieniveaudiagramm des T₁-Zustandes von 1a.

In Tabelle 8-2 sind die auf die beschriebene Weise ermittelten T₁-Eigenschaften aller sieben untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe zusammengefasst. Die Größe der Gesamtnullfeldaufspaltung $\Delta E_{III-I} = \Delta E(\text{ZFS})$ ermöglicht eine Quantifizierung des MLCT-Charakters der T₁-Zustände. Laut der in Kapitel 3.2 vorgestellten empirischen Ordnungs-

skala sind die zwischen 14 und 28 cm⁻¹ liegenden Gesamtnullfeldaufspaltungen charakteristisch für emittierende Zustände von weitgehendem ³LC- (bzw. ³ILCT-, siehe oben) Charakter mit mäßigen bis signifikanten ³MLCT-Beimischungen.

Die individuellen Abklingdauern der T₁-Subniveaus sind innerhalb der Komplexserie teilweise ähnlich, teilweise können aber auch deutlich Unterschiede beobachtet werden. Da in den vorliegenden Fällen allerdings keine hochaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren zur Verfügung stehen, kann für die im Folgenden beschriebenen Überlegungen nur die aus den individuellen Abklingdauern mittels Gleichung (3.8) auf eine Temperatur T extrapolierte thermalisierte Systemabklingdauer $\tau_{therm}(T)$ als relevant angesehen werden (siehe Kapitel 8.4.3).

Tabelle 8-2: Nullfeldaufspaltungsparameter ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} und Abklingdauern τ_I , τ_{II} und τ_{III} der T₁-Subniveaus der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe in THF.

Substanz	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b
ΔE_{II-I} [cm ⁻¹]	4.5	3.0	4.0	5.5	5.5	3.5	5.0
ΔE_{III-I} [cm ⁻¹]	20	18	20	14	15	28	26
τ_I [μs]	83	64	41	83	37	54	42
τ_{II} [μs]	37	36	11	17	20	27	25
τ_{III} [μs]	2.5	2.2	2.5	5.5	2.3	2.2	2.2

8.4 Nichtradiativer Zerfall

Im Rahmen der in Kapitel 8.2 beschriebenen Untersuchungen der sieben Pt(II)-Salen-Komplexe bei Raumtemperatur wurde deutlich, dass der emittierende T₁-Zustand aller Verbindungen hauptsächlich strahlungslos depopuliert wird, die ermittelten nichtradiativen Raten unterscheiden sich allerdings teilweise deutlich. In diesem Kapitel soll untersucht werden, welcher Mechanismus hauptverantwortlich für die nichtradiative Desaktivierung dieser Substanzklasse ist. Da die entsprechenden Raumtemperaturmessungen an stark verdünnten und vollständig von Sauerstoff befreiten Lösungen durchgeführt wurden und die Emissionsquantenausbeuten der Komplexe keine ausgeprägte Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel zeigen,⁴⁷⁵ können sowohl Self-Quenching, als auch Sauerstoff- und Lösungsmittelquenching (siehe Kapitel 3.6.3) in erster Näherung ausgeschlossen werden. Die nichtradiative Desaktivierung verläuft folglich entweder über thermisch aktivierte metallzentrierte dd*-Zustände (siehe Kapitel 3.6.1) oder unter Abgabe der Energie des T₁-Zustandes an Akzeptorvibrationsmoden des Grundzustandes (Vibrationslöschung, siehe Kapitel 3.6.2). Letzteres kann als zutreffend angenommen werden, falls die nichtradiativen Raten der Verbindungen der Energielückenregel gehorchen.

8.4.1 Simulation von Emissionsspektren

Wie in Kapitel 3.6.2 dargestellt wurde, beschreibt die einfachste Form der Energielückenregel die nichtradiative Rate der Vibrationslöschung einzig in Abhängigkeit von der elektronischen Übergangsenergie der beteiligten Zustände. Dies ist allerdings nur gültig, falls eine Serie von Molekülen identische Akzeptormoden mit identischen Huang-Rhys-Parametern aufweist, des Weiteren müssen die elektronischen Kopplungen der Zustände sowie durch das Lösungsmittel verursachte Verbreiterungseffekte vergleichbar sein. Bereits die stark unterschiedlich strukturierten Raumtemperaturemissionsspektren (Abbildung 8-2) zeigen allerdings, dass sich die Huang-Rhys-Parameter von bevorzugt als Akzeptormoden dienenden aromatischen Streckschwingungen mit Energien zwischen 1400 und 1600 cm⁻¹ in den untersuchten Verbindungen deutlich unterscheiden.

Wie in den Kapiteln 6 und 7 gezeigt wurde, können Huang-Rhys-Parameter in hochaufgelösten Tieftemperaturspektren relativ einfach durch Gleichung (3.19) aus dem Intensitätsverhältnis zweier aufeinander folgender Glieder einer Franck-Condon-Progression bestimmt werden. Im Falle von Raumtemperaturemissionsspektren, in denen sich die Beiträge vieler Vibrationsmoden überlagern und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zusätzliche Verbreiterungseffekte verursachen, ist dies allerdings nicht möglich. Unter der Annahme, dass neben dem rein elektronischen Übergang *eine* mittelfrequente Metall-Ligand-Mode und *eine* hochenergetische Intra-Ligand-Mode sowie Progressionen und Kombinationen dieser Moden für eine näherungsweise Beschreibung eines verbreiterten Emissionsspektrums ausreichen,^{bb} wurde ein Formalismus hergeleitet, in dessen Rahmen die Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Emissionsenergie durch Gleichung (8.1) beschrieben werden kann.^{431,456,457}

$$I(E) = \sum_{n_h=0}^i \sum_{n_m=0}^j \left(\frac{E_0 - n_h \bar{\nu}_h - n_m \bar{\nu}_m}{E_0} \right)^4 \left(\frac{S_h^{n_h}}{n_h!} \right) \left(\frac{S_m^{n_m}}{n_m!} \right) \times \exp \left[-(4 \ln 2) \left(\frac{E - E_0 + n_h \bar{\nu}_h + n_m \bar{\nu}_m}{\Delta \bar{\nu}_{1/2}} \right)^2 \right] \quad (8.1)$$

E_0 ist die Energie des rein elektronischen Überganges, n_h die Vibrationsquantenzahl einer hochfrequenten Mode h der Energie $\bar{\nu}_h$ mit dem Huang-Rhys-Parameter S_h . n_m , $\bar{\nu}_m$ und S_m sind die entsprechenden Parameter einer mittelfrequenten Mode m . Sämtliche Verbreiterungseffekte werden durch die durch eine Gaußfunktion ausgedrückte mittlere Halbwertsbreite der Emissionsbanden $\Delta \bar{\nu}_{1/2}$ berücksichtigt.

^{bb} Wie anhand der hochaufgelösten Emissionsspektren der in den Kapiteln 6 und 7 untersuchten Pt(II)-Komplexe deutlich wird, ist diese Annahme eine starke Vereinfachung, da eine Vielzahl von Vibrationsmoden zur Emission beiträgt.

Abbildung 8-4 zeigt durch Gleichung (8.1) simulierte Emissionsspektren der Pt(II)-Salen-Komplexe 1a - 3c (blau) im Vergleich mit den experimentellen Spektren bei 300 K in THF (schwarz).^{cc} Für die Simulationen wurden jeweils die ersten vier bzw. ersten fünf Progressionsglieder der hoch- bzw. mittlereenergetischen Mode berücksichtigt ($n_h = 4$, $n_m = 5$) sowie entsprechende Kombinationen. Da in erster Linie die elektronischen Übergangsenergien und die Huang-Rhys-Faktoren der gemittelten hochenergetischen Akzeptormode h bestimmt werden sollen, wurden die anderen Parameter in den Simulationen der verschiedenen Substanzen soweit möglich nicht oder nur geringfügig variiert. Die experimentellen Spektren können in allen Fällen mit relativ guter Genauigkeit wiedergegeben werden, einzig die womöglich auf thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz zurückzuführenden hochenergetischen Schultern in den Spektren von 3a und 3b (siehe oben) werden durch die Simulationen nicht berücksichtigt.

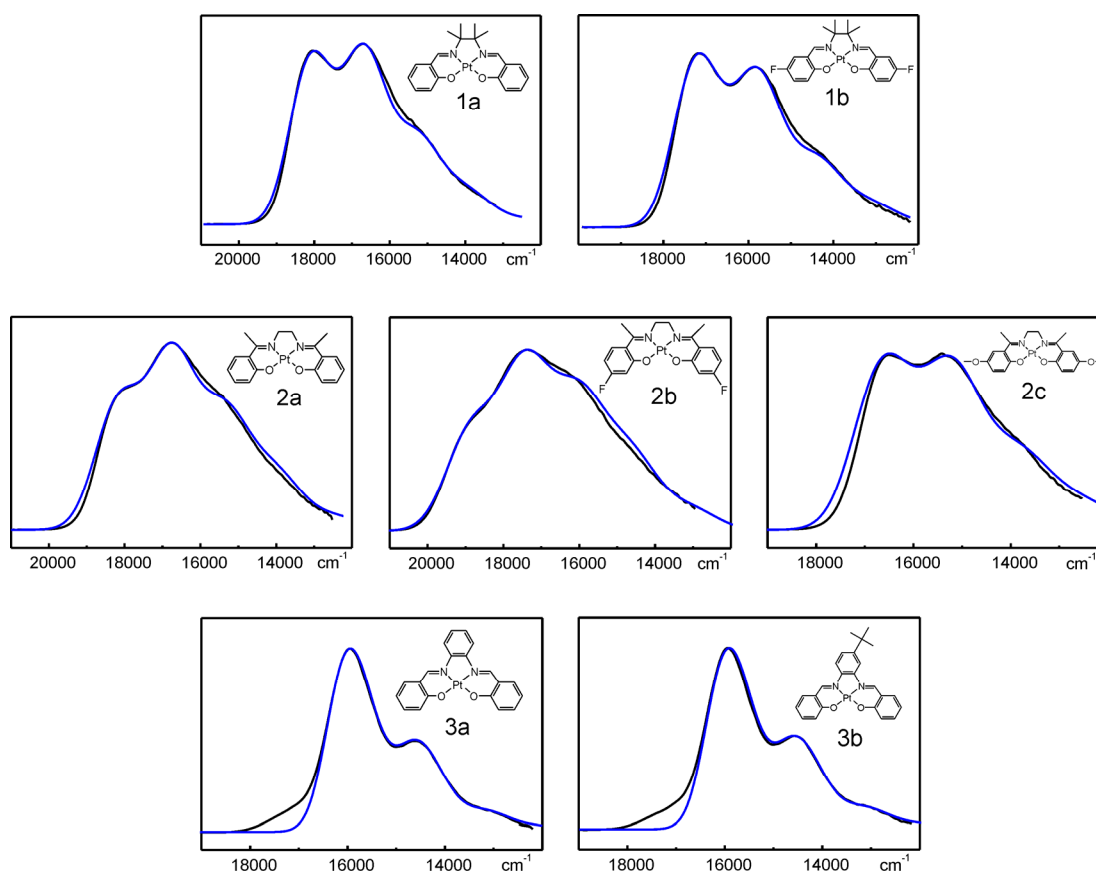


Abbildung 8-4: Experimentelle Emissionsspektren der Pt(II)-Salen-Komplexe in THF bei $T = 300$ K (schwarz) und Simulationen der Spektren durch Gleichung (8.1) (blau). Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst.

^{cc} Die gezeigten Spektren wurden mit konstantem Wellenlängen-Vorschub aufgenommen. Für die Darstellung in einer Wellenzahl-Skala wurden die Intensitäten entsprechend korrigiert.⁴⁸¹⁻⁴⁸³

In Tabelle 8-3 sind die Werte der in Gleichung (8.1) eingehenden Parameter für die Spektrensimulationen aller Komplexe aufgeführt. Für die Schwingungsenergien der gemittelten hoch- bzw. mittlereenergetischen Moden wurden für alle Verbindungen identische Werte von 1450 bzw. 400 cm^{-1} verwendet, für den Huang-Rhys-Parameter der mittlereenergetischen Mode wurde jeweils ein Wert von $S_m = 0.9$ angenommen. Die durch die Simulationen bestimmten elektronischen Übergangsenergien liegen in einem relativ großen Bereich zwischen 19100 und 16150 cm^{-1} , die Huang-Rhys-Parameter S_h der Substanzen unterscheiden sich ebenfalls signifikant. Sie variieren zwischen 0.65 und 2.15 und führen zu den drastisch unterschiedlichen Intensitäten der Vibrationsbanden in den Emissionsspektren. Für eine akkurate Reproduzierung der Spektren müssen außerdem verschiedene Halbwertsbreiten der Emissionsbanden $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ berücksichtigt werden, die in etwa mit der Größe des jeweiligen Huang-Rhys-Parameters S_h korreliert werden können.

Die Struktur der Emissionsspektren wird folglich durch die gemittelte hochenergetische Intra-Ligand-Mode weitaus stärker beeinflusst als durch die mittlereenergetische Metall-Ligand-Mode. Eine Simulation der Spektren *ohne* die entsprechende Mode m , wie in den Referenzen 247 und 484 beschrieben, führt allerdings für keine der untersuchten Verbindungen zu einer zufrieden stellenden Reproduktion der experimentellen Daten.

Tabelle 8-3: Parameter der mit Gleichung (8.1) simulierten Raumtemperaturemissionsspektren der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe.

Substanz	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b
E_0 [cm^{-1}]	18300	17450	18400	19100	16850	16150	16150
$\bar{\nu}_h$ [cm^{-1}]	1450	1450	1450	1450	1450	1450	1450
$\bar{\nu}_m$ [μs]	400	400	400	400	400	400	400
S_h	1.35	1.20	1.80	2.15	1.30	0.65	0.65
S_m	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}]	1150	1100	1300	1400	1100	850	850

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Huang-Rhys-Parameter S_h zeigt, dass die Werte für die Komplexe 3a und 3b deutlich geringer sind als die der anderen Verbindungen. Dies kann vermutlich auf die hohe Rigidität der Phenylendiamineinheit zurückgeführt werden, die beispielsweise tetraedrische Verzerrungen effektiv verhindert. Des Weiteren ist das chromophore System dieser Moleküle ausgedehnter als das der anderen Emitter, was zu einer stärkeren Delokalisierung der Elektronendichte im angeregten Zustand führt. Als Konsequenz resultieren geringere Bindungsänderungen zwischen den Geometrien im S_0 - und im T_1 -Zustand und kleinere Huang-Rhys-Parameter der entsprechenden Schwingungsmoden als im Falle der anderen Komplexe.^{75,215,456,457}

Als weiterer Trend kann beobachtet werden, dass die Komplexe 2a und 2b größere Huang-Rhys-Parameter aufweisen als die vergleichbaren Verbindungen 1a und 1b. Ein nahe liegender Erklärungsversuch basiert auf den unterschiedlichen Verbrückungen der koordinierenden N-Atome: Wie die Kristallstruktur von 1a zeigt, liegen die vier Methylgruppen an der Ethylendiamineinheit entlang der C-C-Achse in einer *gauche*-Konformation vor.⁴⁷⁴ Eine tetraedrische Verzerrung des Moleküls im angeregten Zustand würde diese energetisch günstige Situation aufgrund sterischer Hinderungen der Methylgruppen aufheben, weshalb hierfür eine hohe Aktivierungsenergie nötig ist. In den Komplexen 2a und 2b sind die vier Methylgruppen durch sterisch weit weniger anspruchsvolle Wasserstoffatome ersetzt. In diesen Fällen ist eine zu hohen Huang-Rhys-Parametern beitragende Verzerrung der Molekülgeometrie im angeregten Zustand weitaus wahrscheinlicher.

8.4.2 Anwendung der Energielückenregel

Im Folgenden soll anhand der experimentellen photophysikalischen Daten (Tabelle 8-1) und der durch Spektrensimulationen ermittelten Parameter (Tabelle 8-2) untersucht werden, ob die Vorhersagen der Energielückenregel (Gleichung (3.28)) für die vorliegende Serie von Pt(II)-Salen-Komplexen erfüllt sind. Da den emittierenden Zuständen der Komplexe aufgrund der relativ ähnlichen Gesamtnullfeldaufspaltungen eine ähnliche Orbitalnatur zugeschrieben werden kann (siehe oben), erscheint es sinnvoll, diese Analogie auch auf den Faktor β zu übertragen, der eine elektronische Kopplung zwischen den T_1 -Subniveaus und dem S_0 -Grundzustand bewirkt (siehe Kapitel 3.6.2). Ferner geht β durch den Term $\ln(\beta)$ in Gleichung (3.28) ein, weshalb sich Änderungen des Parameters innerhalb einer Größenordnung nicht nennenswert auf k_{nr} auswirken. Aus diesen Gründen wird der entsprechende Term bei den folgenden Betrachtungen als konstant angenommen, die entsprechend vereinfachte Form von Gleichung (3.28) ist durch Gleichung (8.2) gegeben.

$$\ln(k_{nr}) \propto -\frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_h} - S_h - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{\nu}_h E_0}{(1000 \text{ cm}^{-1})^2} \right) + \left(\frac{\gamma + 1}{\bar{\nu}_h} \right)^2 \left[\frac{(\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2}{16 \ln 2} \right] \quad (8.2)$$

Sämtliche eingehenden Parameter wurden bereits im Laufe dieses Kapitels oder in Kapitel 3.6.2 definiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll die Definition für γ an dieser Stelle nochmals gegeben werden.

$$\gamma = \ln \left(\frac{E_0}{S_h \bar{\nu}_h} \right) - 1 \quad (8.3)$$

Vereinfachend wird angenommen, dass *eine* gemittelte hochfrequente Akzeptormode h mit der Vibrationsenergie $\bar{\nu}_h$ und dem Huang-Rhys-Parameter S_h für die nichtstrahlende Desaktivierung verantwortlich ist. Diese ist identisch mit der gemittelten Intra-Ligand-Mode, die sich in den Spektrensimulationen im vorangehenden Kapitel als ursächlich für die intensiven Vibrationsbanden in Emission erwiesen hat. In Abbildung 8-5 sind Auftragungen gezeigt, die jeweils verschiedene Näherungen von Gleichung (8.2) berücksichtigen.

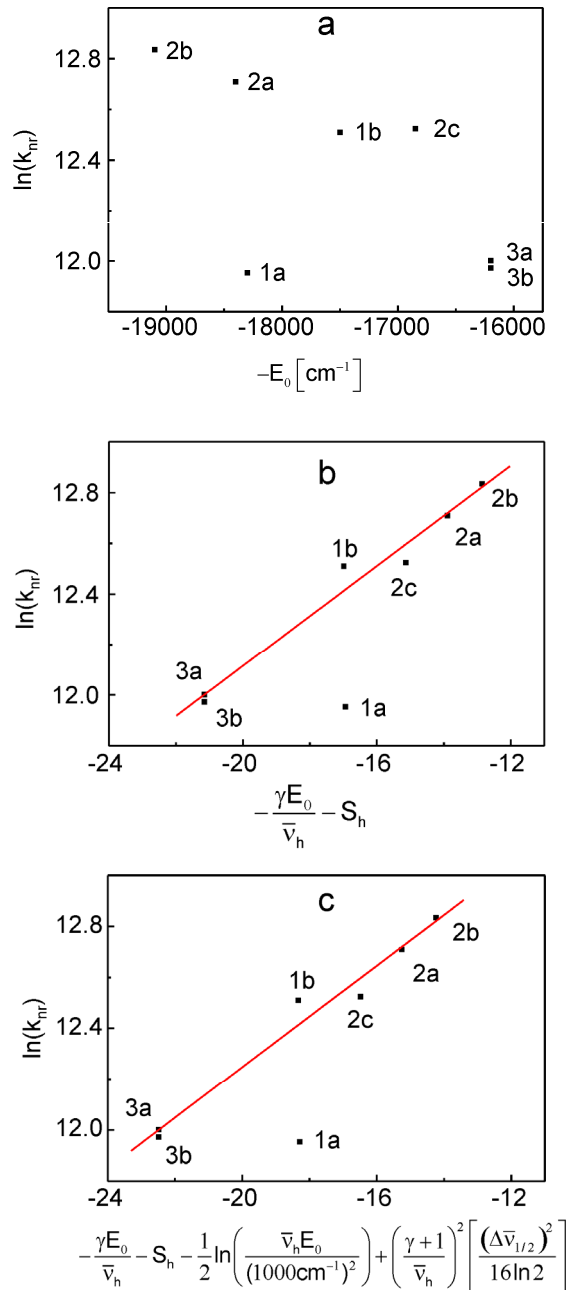


Abbildung 8-5: Auftragungen von $\ln(k_{nr})$ der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe in THF bei $T = 300 \text{ K}$ gegen die jeweils angegebenen Größen. Für die Fitgeraden der linearen Anpassungen in (b) und (c) wurde der Messpunkt für Komplex 1a nicht berücksichtigt.

In der Auftragung in Abbildung 8-5a wird angenommen, dass sich die Komplexe nur in der Emissionsenergie E_0 unterscheiden. Die verschiedenen Huang-Rhys-Parameter S_h der gemittelten Akzeptormode h und Halbwertsbreiten der Emissionsbanden $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ werden hingegen nicht berücksichtigt. Das Ergebnis der Auftragung von $\ln(k_{nr})$ gegen $-E_0$ weicht deutlich von dieser stark vereinfachten Form der Energielückenregel ab, die eine lineare Zunahme von $\ln(k_{nr})$ mit abnehmender Emissionsenergie voraussagt.

Werden hingegen die unterschiedlichen Huang-Rhys-Parameter der hochfrequenten Akzeptormoden der untersuchten Komplexe berücksichtigt, indem der erste und der zweite Summand auf der rechten Seite von Gleichung (8.2) auf der Abszisse aufgetragen werden (Abbildung 8-5b), kann für sechs der sieben Komplexe in guter Näherung ein linearer Zusammenhang mit $\ln(k_{nr})$ beobachtet werden. Dieser wird durch die rote Fitgerade deutlich gemacht, für die sechs der sieben Messpunkte berücksichtigt wurden (siehe unten).

Eine zusätzliche Einbeziehung der restlichen in Gleichung (8.2) auftretenden Summanden führt einzig zu einer konstanten Verschiebung aller Werte entlang der Abszisse und zu keiner nennenswerten Änderung des beobachteten linearen Zusammenhanges (Abbildung 8-5c).

Einzig das Verhalten von Komplex 1a weicht deutlich von den Vorhersagen der Energielückenregel ab, der entsprechende Messpunkt in den in den Abbildungen 8-5b und c gezeigten Auftragungen liegt signifikant unter der Fitgerade. Ein zusätzlicher nichtradiativer Desaktivierungskanal für diese Verbindung liegt nicht vor, da der ermittelte Wert ansonsten über der Fitgerade liegen würde. Ein außergewöhnlich großer Fehler in der Bestimmung der nichtradiativen Rate kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Abklingdauer- und Quantenausbeutemessungen mehrmals mit sehr guter Genauigkeit reproduziert wurden. Das abweichende Verhalten kann hingegen womöglich im Huang-Rhys-Parameter S_h der hochfrequenten gemittelten Akzeptormode h begründet liegen. Wie in Abbildung 8-4 gezeigt ist, kann das experimentelle Emissionsspektrum sehr gut durch eine Simulation wiedergegeben werden, in die ein Wert von $S_h = 1.35$ eingeht. Unter der Annahme von $S_h = 0.90$ kann das gemessene Spektrum nur ungenügend reproduziert werden, allerdings wäre der Messpunkt für Komplex 1a in den Abbildungen 8-5b und c nun soweit entlang der Abszisse nach links verschoben, dass die Vorhersagen der Energielückenregel erfüllt wären. Unter Umständen treten für diese Verbindung zusätzliche Verbreiterungsmechanismen auf, oder es muss mehr als eine Akzeptormode berücksichtigt werden. Eine über Spekulationen hinausgehende Erklärung der beobachteten Diskrepanz bleibt zukünftigen Arbeiten überlassen.

8.4.3 Diskussion

Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die nichtradiative Desaktivierung bei Raumtemperatur für sechs der sieben untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe durch die Energielückenregel beschrieben werden kann, falls die teilweise deutlich unterschiedlichen Huang-Rhys-Parameter der jeweiligen gemittelten hochfrequenten Akzeptormoden berücksichtigt werden. Dies deutet darauf hin, dass der nichtradiative Zerfall durch den in Kapitel 3.6.2 beschriebenen Mechanismus der Vibrationslöschung dominiert wird und die thermische Besetzung löschender metallzentrierter Zustände bei Raumtemperatur vernachlässigbar ist.^{dd} Die Emissionseigenschaften der Komplexe sollten also auch bei 300 K einzig von den Subniveaus des emittierenden T₁-Zustandes bestimmt werden. Wie bereits in Kapitel 7.4.1 beschrieben wurde, sollte sich letzteres in einer Vergleichbarkeit der bei 300 K gemessenen Abklingdauer τ_{em} (siehe Tabelle 8-1) mit dem aus den individuellen Abklingdauern τ_I , τ_{II} und τ_{III} und den Nullfeldaufspaltungsparametern ΔE_{II-I} und ΔE_{III-I} (siehe Tabelle 8-2) nach Gleichung (3.8) auf Raumtemperatur extrapolierten Wert von τ_{therm} äußern. Eine in Tabelle 8-4 gezeigte Gegenüberstellung der entsprechenden Daten der untersuchten Komplexe macht deutlich, dass dies nur für manche Verbindungen näherungsweise zutrifft, während für andere teils deutliche Abweichungen auftreten.

Tabelle 8-4: Experimentelle und mittels Gleichung (3.8) auf Raumtemperatur extrapolierte Emissionsabklingdauern und nichtradiative Raten der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe bei $T = 300$ K. Die nichtradiativen Raten $k_{nr,exp}$ und $k_{nr,therm}$ wurden aus τ_{em} bzw. τ_{therm} und den in Tabelle 8-1 angegebenen radiativen Raten k_r berechnet.

Substanz	1a	1b	2a	2b	2c	3a	3b
τ_{em} [μ s]	4.7	3.1	2.6	2.4	3.2	4.6	4.8
τ_{therm} [μ s]	7.2	7.0	6.0	12.1	6.0	6.7	6.1
$k_{nr,exp}$ [s^{-1}]	$1.6 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^5$	$3.3 \cdot 10^5$	$3.8 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$
$k_{nr,therm}$ [s^{-1}]	$8.2 \cdot 10^4$	$9.1 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$	$4.0 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$	$9.5 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$
$k_{nr,exp} / k_{nr,therm}$	1.9	3.0	2.9	9.2	2.1	1.7	1.4

Die gemittelten radiativen Raten können bei ausreichender thermischer Energie als konstant angenommen werden, weshalb die beobachteten Abweichungen auf nichtradiative Prozesse zurückgeführt werden können. Die Gegenüberstellung in Tabelle 8-4 zeigt, dass

^{dd} Da die Komplexe deutlich verschiedene Emissionsenergien aufweisen, sollte Emissionslöschung durch dd*-Zustände für die hochenergetischsten Emittier zu einer Abweichung von der Energielückenregel führen, was nicht der Fall ist.

die experimentelle nichtradiative Rate $k_{nr,exp}$ bei 300 K zwischen 1.4 (Komplex 3b) und 9.2 mal (Komplex 2b) größer ist als der auf Raumtemperatur extrapolierte thermalisierte Wert $k_{nr,therm}$.

Für eine Rationalisierung dieser für manche Substanzen auftretenden scheinbaren Diskrepanz werden im Folgenden die Komplexe 2b und 3b betrachtet, die die größte bzw. die kleinste Abweichung zeigen. Da die auf Raumtemperatur extrapolierten thermalisierten Werte in Tabelle 8-4 aus der Temperaturabhängigkeit der Emissionsabklingdauer gefrorener THF-Lösungen bei $T < 130$ K gewonnen wurden (siehe Kapitel 8.3), ist es sinnvoll, die Emissionsspektren der Komplexe in polykristallinem THF zu betrachten. Abbildung 8-6 zeigt die entsprechenden Spektren von 2b und 3b in THF bei $T = 77$ K (schwarze Linien) sowie Simulationen der Spektren durch Gleichung (8.1) (blaue Linien). Die Parameter der Simulationen sind im Inset angegeben.

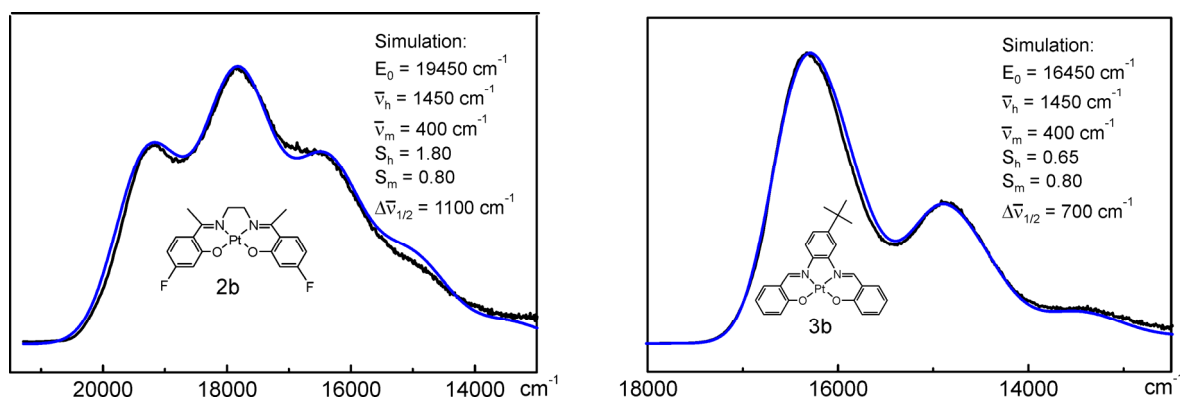


Abbildung 8-6: Experimentelle Emissionsspektren der Pt(II)-Salen-Komplexe 2b und 3b in THF bei $T = 77$ K (schwarz) und Simulationen der Spektren durch Gleichung (8.1) (blau). Die jeweiligen Simulationsparameter sind im Inset angegeben.

Die elektronischen Übergänge (E_0) beider Komplexe sind bei 77 K verglichen mit den (flüssigen) Raumtemperatlösungen blauverschoben, da sich die Polarisierung der umgebenden Matrixmoleküle in der starren polykristallinen Umgebung nicht wie in flüssiger Lösung an das veränderte Dipolmoment der elektronisch angeregten Emitttermoleküle anpassen kann (Rigidochromie).^{337,338} Ansonsten ist das Spektrum von 3b bei 77 K (bis auf das Fehlen der vermuteten thermisch induzierten Fluoreszenz, siehe Kapitel 8.2) der Raumtemperaturemission in Lösung sehr ähnlich, was sich in vergleichbar großen Simulationsparametern ausdrückt. Im Falle von Komplex 2b sind die Unterschiede zwischen der 77 K- und der 300 K-Emission hingegen deutlich größer, insbesondere der Huang-Rhys-Parameter der gemittelten hochfrequenten Akzeptormode verringert sich nach Erniedrigung der Temperatur von 2.15 auf 1.80.

Um die Auswirkungen der veränderten Parameter auf die nichtradiativen Raten von 2b und 3b zu analysieren, wird angenommen, dass der elektronische Kopplungsfaktor β für den nichtradiativen Übergang zwischen T_1 (bzw. den T_1 -Subniveaus) und S_0 in Gleichung

(3.28) temperatur- und phasenunabhängig ist. Das Verhältnis der logarithmierten nichtradiativen Desaktivierungsraten bei 300 K und 77 K kann dann geschrieben werden als:

$$\frac{\ln(k_{nr}(300K))}{\ln(k_{nr}(77K))} = \frac{\left(-\frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_h} - S_h - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{\nu}_h E_0}{(1000 \text{ cm}^{-1})^2} \right) + \left(\frac{\gamma+1}{\bar{\nu}_h} \right)^2 \left[\frac{(\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2}{16 \ln 2} \right] \right)^{300K}}{\left(-\frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_h} - S_h - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\bar{\nu}_h E_0}{(1000 \text{ cm}^{-1})^2} \right) + \left(\frac{\gamma+1}{\bar{\nu}_h} \right)^2 \left[\frac{(\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2}{16 \ln 2} \right] \right)^{77K}} \quad (8.4)$$

Sämtliche in Gleichung (8.4) eingehenden Parameter sind aus den Simulationen der Emissionsspektren bei 300 K (siehe Abbildung 8-4 und Tabelle 8-3) und 77 K (siehe Abbildung 8-6) bekannt, γ ist durch Gleichung (8.3) gegeben. Für Komplex 2b ergibt sich ein Wert von $k_{nr}(300 \text{ K}) / k_{nr}(77 \text{ K}) = 12.8$, während das entsprechende Verhältnis für Komplex 3b mit 2.0 deutlich geringer ist. Beide Werte stehen in relativ guter Übereinstimmung mit den in Tabelle 8-4 aufgeführten Verhältnissen von $k_{nr,exp} / k_{nr,therm} = 9.2$ (2b) bzw. 1.4 (3b).

Die verglichen mit dem extrapolierten Wert deutlich höhere experimentell ermittelte nichtradiative Rate von Komplex 2b bei Raumtemperatur ist folglich hauptsächlich auf die stärkere geometrische Verzerrung zwischen S_0 und T_1 in flüssiger Lösung bei 300 K verglichen mit einer gefrorenen Lösung bei 77 K zurückzuführen. Dies äußert sich in einem höheren Huang-Rhys-Parameter S_h der für Vibrationslöschung hauptverantwortlichen gemittelten hochfrequenten Akzeptormode h . Des Weiteren trägt die Rotverschiebung des elektronischen Überganges in Lösung zur Erhöhung von k_{nr} bei. Für Komplex 3b ist der Wert für S_h hingegen nahezu temperatur- und phasenunabhängig, die Auswirkungen des Überganges von gefrorener zu flüssiger Lösung auf die nichtradiative Rate beschränken sich auf die Rotverschiebung von E_0 . Als Konsequenz weicht die experimentell ermittelte nichtradiative Rate bei Raumtemperatur in diesem Fall deutlich weniger vom auf 300 K extrapolierten Wert ab als für Komplex 2b.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die oftmals in der Literatur zu findende Annahme einer temperaturunabhängigen Ratenkonstante der Vibrationslöschung mit Vorsicht betrachtet werden muss. Falls der Übergang von flüssigen zu gefrorenen (polykristallinen oder glasartigen) Lösungen zu deutlich unterschiedlichen Huang-Rhys-Parametern in den Emissionsspektren und deutlichen Verschiebungen der elektronischen Übergangsenergie führt, können die entsprechenden nichtradiativen Raten stark beeinflusst werden. Vor allem für gelb bis rot emittierende Substanzen kann eine temperaturabhängige Abnahme der Emissionsabklingdauer und der Quantenausbeute somit nicht als hinreichendes Argument für die thermische Besetzung eines löschenden metallzentrierten Zustandes gesehen werden. Für eine Bestimmung des jeweils relevanten Quenchprozesses sollten auch die in diesem Kapitel vorgestellten Aspekte berücksichtigt werden.

8.5 Nullfeldaufspaltung und radiativer Zerfall

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die durch das Zentralmetallion induzierte Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallkomplexen zu einer Erhöhung der radiativen Raten der Übergänge aus den T_1 -Subniveaus in den elektronischen Grundzustand führt, wie auch zu einer Erhöhung der als Nullfeldaufspaltung bezeichneten energetischen Aufspaltung der Unterzustände. Da allerdings keine größere Anzahl strukturell vergleichbarer Verbindungen mit unterschiedlichen $\Delta E(ZFS)$ -Werten zur Verfügung stand, wurden systematische Untersuchungen von möglichen Korrelationen zwischen den radiativen Raten der T_1 -Subniveaus und der Gesamt-nullfeldaufspaltung bisher nicht durchgeführt. Trotz begründeter Annahmen, dass die T_1 -Unterzustände vieler Übergangsmetallkomplexe bei kryogenen Temperaturen vorwiegend durch Lichtemission depopuliert werden (siehe Kapitel 5-7), sind ihre individuellen radiativen Raten bisher außerdem nur in Ausnahmefällen bekannt.^{52,251,403} Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an sieben strukturell vergleichbaren Pt(II)-Salen-Komplexen sollen im Folgenden mögliche Zusammenhänge zwischen der bei Raumtemperatur in flüssiger Lösung ermittelten radiativen Rate k_r (siehe Tabelle 8-1) und der aus der Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauer bestimmten Gesamt-nullfeldaufspaltung $\Delta E(ZFS) = \Delta E_{III-I}$ (siehe Tabelle 8-2) analysiert werden.

Abbildung 8-7a zeigt eine Auftragung von k_r gegen die Gesamt-nullfeldaufspaltung $\Delta E(ZFS)$ des jeweiligen T_1 -Zustandes. Das Diagramm zeigt, dass die radiativen Raten der beiden Komplexe mit den geringsten Nullfeldaufspaltungen (2b und 2c) deutlich geringer sind als die der übrigen Verbindungen, ein klarer Trend ist aber nicht erkennbar. Allerdings ist in der Auftragung nicht berücksichtigt, dass die radiative Rate proportional zur dritten Potenz der elektronischen Übergangsenergie E_0 ist. Diese auf dem Einstein-Gesetz für spontane Emission⁴⁸⁵ basierende Beziehung gilt sowohl für klassisch behandelte Fluoreszenzübergänge,⁴⁸⁶ als auch für spinverbotene Phosphoreszenzübergänge, die durch Spin-Bahn-Kopplung der T_1 -Subniveaus mit höher liegenden Singulett-Zuständen Erlaubtheit gewinnen (siehe Kapitel 4). In letzterem Fall kann die gemessene radiative Rate bei Raumtemperatur als nach Boltzmann gewichteter Mittelwert der individuellen k_r -Werte der T_1 -Subniveaus ausgedrückt werden. Für Subniveau i ($i = I, II, III$) gilt näherungsweise (siehe auch Gleichung (4.29)):¹⁷

$$k_r(i) \propto E_0^3 \cdot \left| \sum_m \frac{\langle S_m | H_{so} | T_1(i) \rangle}{E[T_1] - E[S_m]} \cdot \langle S_0 | e\vec{r} | S_m \rangle \right|^2 \quad (8.5)$$

$e\vec{r}$ ist der elektronische Dipoloperator und $E[S_m]$ die ungestörte Energie des höher liegenden Singulett-MLCT-Zustandes S_m . Die in Abbildung 8-7b gezeigte Auftragung von k_r/E_0^3 gegen $\Delta E(ZFS)$ berücksichtigt die Abhängigkeit der radiativen Rate von der

elektronischen Übergangsenergie, die hierfür benutzten Werte für E_0 wurden aus den in Kapitel 8.4.1 vorgestellten Simulationen der Raumtemperaturemissionspektren erhalten (siehe Tabelle 8-3). Die ebenfalls gezeigte Fitgerade macht deutlich, dass näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der Gesamtnullfeldaufspaltung und der korrigierten radiativen Rate bei Raumtemperatur vorliegt.

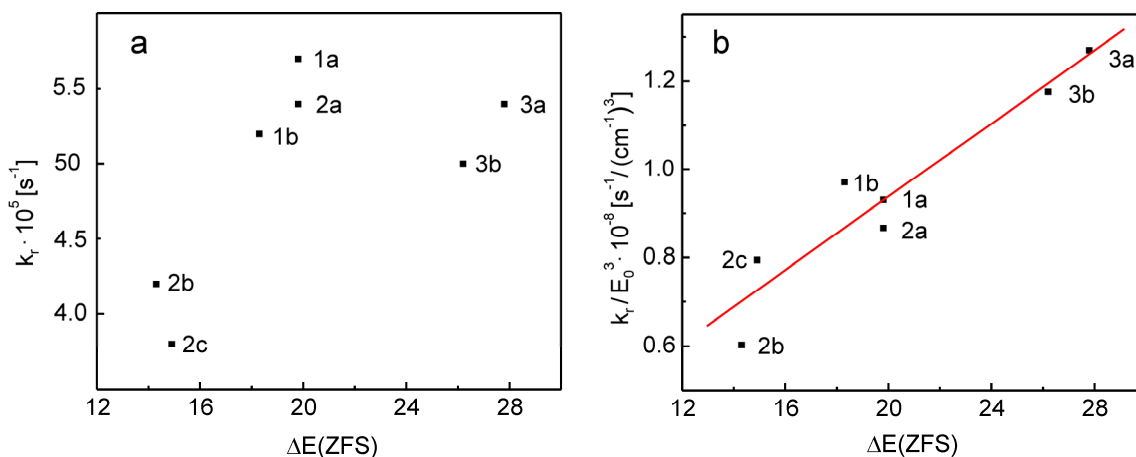


Abbildung 8-7: Auftragungen von k_r (a) und k_r/E_0^3 (b) der untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe gegen die Gesamtnullfeldaufspaltung $\Delta E(\text{ZFS})$ des T_1 -Zustandes. Die Fitgerade in (b) repräsentiert eine lineare Anpassung an die experimentellen Werte.

Die Nullfeldaufspaltung des T_1 -Zustandes kann also – wie durch das in Kapitel 3.2 vorgestellte empirische Ordnungsschema vorhergesagt – in der Tat als Parameter für die Quantifizierung der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz herangezogen werden. Der in Abbildung 8-7b erkennbare näherungsweise lineare Zusammenhang macht außerdem deutlich, dass die Dipolübergangsmatrixelemente der Form $\langle S_0 | e\vec{r} | S_m \rangle$ zwischen höher liegenden Singulett-MLCT-Zuständen und dem S_0 -Grundzustand für alle sieben untersuchten Pt(II)-Salen-Komplexe vergleichbar groß sein sollten. Die Zunahme der korrigierten radiativen Rate mit steigender Nullfeldaufspaltung ist folglich hauptsächlich auf die effizientere Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.

9. Experimentelles

9.1 Technische Ausstattung

9.1.1 Standardapparaturen

Absorptionsmessungen bei Raumtemperatur wurden mit einem UV-Vis Zweistrahlspektrophotometer *Varian Cary 300* durchgeführt. Zur Anregung kommen eine Wolfram-Halogenlampe mit Quarzfenster (sichtbarer Bereich) und eine Deuteriumbogenlampe (ultravioletter Bereich) zum Einsatz. Als Monochromator wird ein Czerny-Turner Gerät (Modell *0.28m*) verwendet, kombiniert mit einem Vor-Monochromator. Die Strahlteilung erfolgt über eine mit einer Frequenz von 30 Hz rotierende Scheibe (Doppelchopper). Als Detektionseinheit dient ein *Hamamatsu R928* Photomultiplier. Die Messdatenerfassung wird von einem PC aus gesteuert. Das Gerät hat einen Arbeitsbereich zwischen 190 nm und 900 nm, die maximal erreichbare spektrale Auflösung beträgt 0.193 nm. Die Proben wurden als flüssige Lösungen in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen.

Emissions- und Anregungsspektren bei 300 K und 77 K wurden mit einem *Fluorolog 3 (FL 3-2)* Fluoreszenzspektrometer der Firma *Horiba Joban Yvon* aufgenommen. Der schematische Aufbau des Geräts ist in Abbildung 9-1 gezeigt. Als Anregungslichtquelle dient eine 450 W Xenon Lampe (*Ushio UXL-450S-0*), das emittierte Licht wird von einem *Hamamatsu R928P* Photomultiplier detektiert, der im „Photon-Counting“-Modus betrieben wird. Für Emissionsmessungen wird das emittierte Licht mittels eines Czerny-Turner-Doppelmonochromators dispergiert, die Aufnahme von Anregungsspektren ist durch das Durchstimmen eines zweiten Doppelmonochromators im Strahlengang des Anregungslichtes möglich. Die aufgezeichneten Anregungs- und Emissionsspektren sind intensitätskorrigiert, die maximal erreichbare spektrale Auflösung beträgt jeweils 0.2 nm. Für Messungen bei 77 K kam ein Stickstoff-Dewar aus Quarzglas zum Einsatz, in den die Probe in einem Quarzröhrchen eingebracht wurde.

Zur Messung von Emissionsabklingdauern wurde ein Diodenlaser *PicoQuant, Modell LDH-P-C-375* (Wellenlänge 373 nm, Pulsbreite ca. 100 ps) als Anregungslichtquelle in den Probenraum des Fluoreszenzspektrometers eingekoppelt. Der Detektor ist über eine vorgeschaltete Vorverstärker-Einheit mit einer Vielkanal-Analysatorkarte (PCI-Karte) der Firma *FAST Comtech, Modell 7887* mit einer Zeitauflösung von 250 ps verbunden. Die Triggerung des Diodenlasers erfolgt über einen externen Pulsgenerator, der auch die PC-Karte (Vielkanalzähler) ansteuert und so den Zählzyklus startet. Die Signale vom Detektor

werden für jeden Kanal über die gesamte Messzeit aufsummiert. Die Auswertung des Abklingverhaltens erfolgte über eine Anpassung der gemessenen Kurven mit Hilfe des nichtlinearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus im Programm *Microcal Origin 7G*.

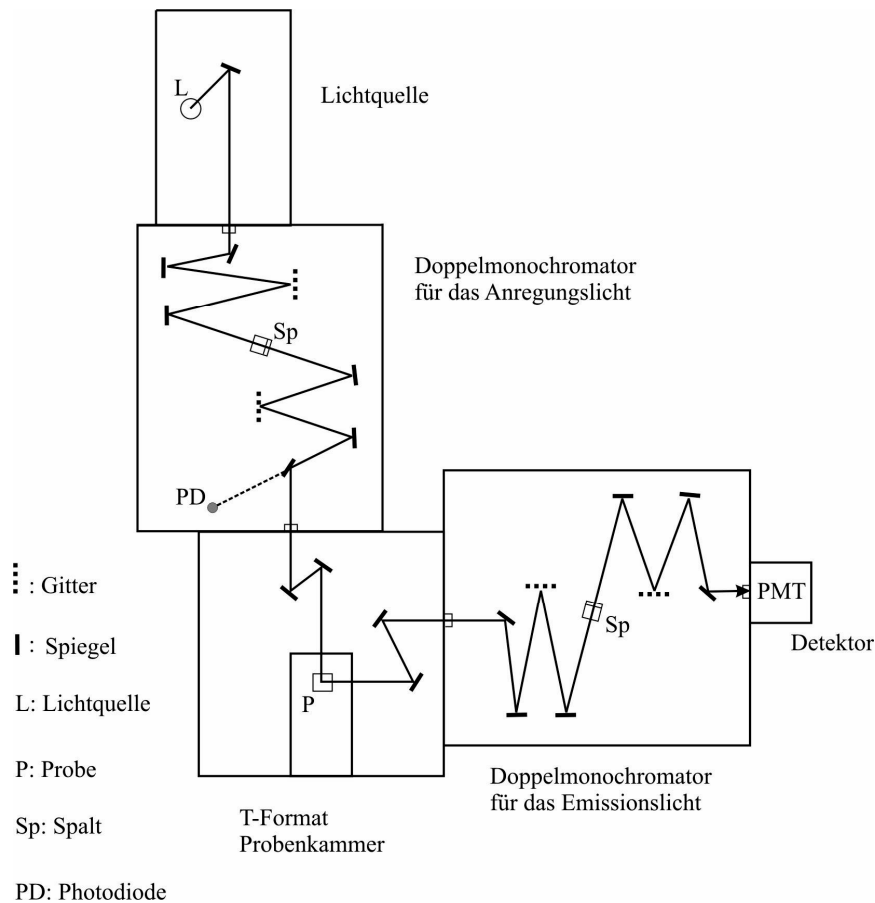


Abbildung 9-1: Schematischer Aufbau des Fluoreszenzspektrometers Fluorolog-3 (FL3-2). Der Strahlengang ist schwarz eingezeichnet.

Emissionsquantenausbeuten in flüssiger Lösung, in Polymerfilmen und im Festkörper wurden durch Absolutmessungen bestimmt, hierbei kam ein kommerziell erhältliches Quantenausbeute-Messsystem C9920-02 (*Hamamatsu Photonics*) zum Einsatz. Als Anregungslichtquelle dient eine 150 W Xenon-Lampe, durch einen manuell steuerbaren Monochromator kann die Wellenlänge in einem Bereich zwischen 250 und 800 nm durchgestimmt werden. Das Anregungslicht wird über eine Glasfaser auf die Probe geleitet, die sich in einer Integrationskugel mit hochreflektierender *Spektral*on-Beschichtung befindet. Das Emissionslicht wird über eine weitere Glasfaser und einen zweiten Monochromator (Czerny-Turner-Aufstellung) auf einen *PMA-12* Vielkanal-detektor (C10027) geleitet. Dieser ist mit einem BT- (Back Thinned-) CCD-Chip mit 1024 x 122 Pixeln (Pixelgröße 24 x 24 μm) ausgestattet und ermöglicht Emissionsmessungen im Bereich zwischen 200 und 950 nm. Nach Einstellung der korrekten Anregungswellenlänge wird zuerst die Referenz vermessen, anschließend die Probe. Bei der Referenz handelt es

sich um eine Küvette mit reinem Lösungsmittel (flüssige Proben) bzw. um einen Quarzträger (Polymerfilme und Festkörperproben). Flüssige Proben wurden zuvor nach der in Kapitel 9.2 beschriebenen „*pump-freeze-thaw*“-Methode von gelöstem Sauerstoff befreit, bei der Messung von Polymerfilmen wurde die Integrationskugel mit Stickstoff gespült. Die Emissionsquantenausbeute wird anschließend durch die mitgelieferte Messsoftware nach^{487,488}

$$\phi_{PL} = \frac{n_{phot}(Em)}{n_{phot}(Abs)} = \frac{\int \frac{\lambda}{hc} [Int_{em}^{Probe}(\lambda) - Int_{em}^{Ref}(\lambda)] d\lambda}{\int \frac{\lambda}{hc} [Int_{ex}^{Ref}(\lambda) - Int_{ex}^{Probe}(\lambda)] d\lambda} \quad (9.1)$$

berechnet. $n_{phot}(Abs)$ ist die Anzahl der von der Probe absorbierten und $n_{phot}(Em)$ die Anzahl der von der Probe emittierten Photonen. λ ist die Wellenlänge, h die Planck'sche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die integrierten Intensitäten des Anregungslichtes mit Probe und mit Referenz sind durch $Int_{ex}^{Probe}(\lambda)$ und $Int_{ex}^{Ref}(\lambda)$ gegeben. $Int_{em}^{Probe}(\lambda)$ und $Int_{em}^{Ref}(\lambda)$ sind die entsprechenden integrierten Emissionsintensitäten mit Probe und mit Referenz.

9.1.2 Tieftemperaturmessplätze

Grundlegender Aufbau

Sämtliche Messungen unter Kühlung der Probe durch flüssiges Helium wurden an drei konzeptionell ähnlichen Tieftemperaturspektrophotometern^{489,490} durchgeführt, an denen jeweils verschiedene physikalische Parameter variiert werden können. In Abbildung 9-2 ist stellvertretend der Messaufbau am Glaskryostaten mit Doppelmonochromator (siehe unten) schematisch dargestellt.

Der Strahl des Anregungslasers wird in allen Apparaturen mit Hilfe von Spiegeln und Linsen auf die Probe geführt und fokussiert. Dabei werden abhängig von der Art des Experiments und der verwendeten Lichtquelle verschiedene Filter und eine Lochblende in den Strahlengang eingebracht, um Strahlung unerwünschter Wellenlängen abzutrennen bzw. die Laserintensität abzuschwächen. Das Emissionslicht wird durch eine dicht am Kryostaten platzierte Linse gesammelt und über eine verkettete Optik mit hohem Lichtleitwert auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet. Die spektrale Auflösung wird dabei von der Lineardispersion des Monochromators und der Breite des Eintritts- und Austrittsspalt festgelegt. Die dispergierte Emission wird mit einem gekühlten Photomultiplier detektiert. Die erzeugten Pulse werden vorverstärkt und anschließend mit Hilfe eines Diskriminators weitgehend vom Dunkelrauschen des Photomultipliers befreit. Alle auf diese Weise aufgenommenen Emissionsspektren wurden

mit Hilfe des Spektrums einer Wolfram-Eichlampe (*Osram, WI 14 No. 2105*) gegenüber der wellenlängenabhängigen Empfindlichkeit des Detektionssystems korrigiert. Die Kalibrierung der Wellenlängenskala erfolgte mit Edelgas-Eichlampen. Für die Messung von Anregungsspektren wurde ein Farbstofflaser als Anregungslichtquelle durchgestimmt, während die Emission auf einer fixierten spektralen Position selektiv detektiert wurde. Die erhaltenen Anregungsspektren wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht intensitätskorrigiert.

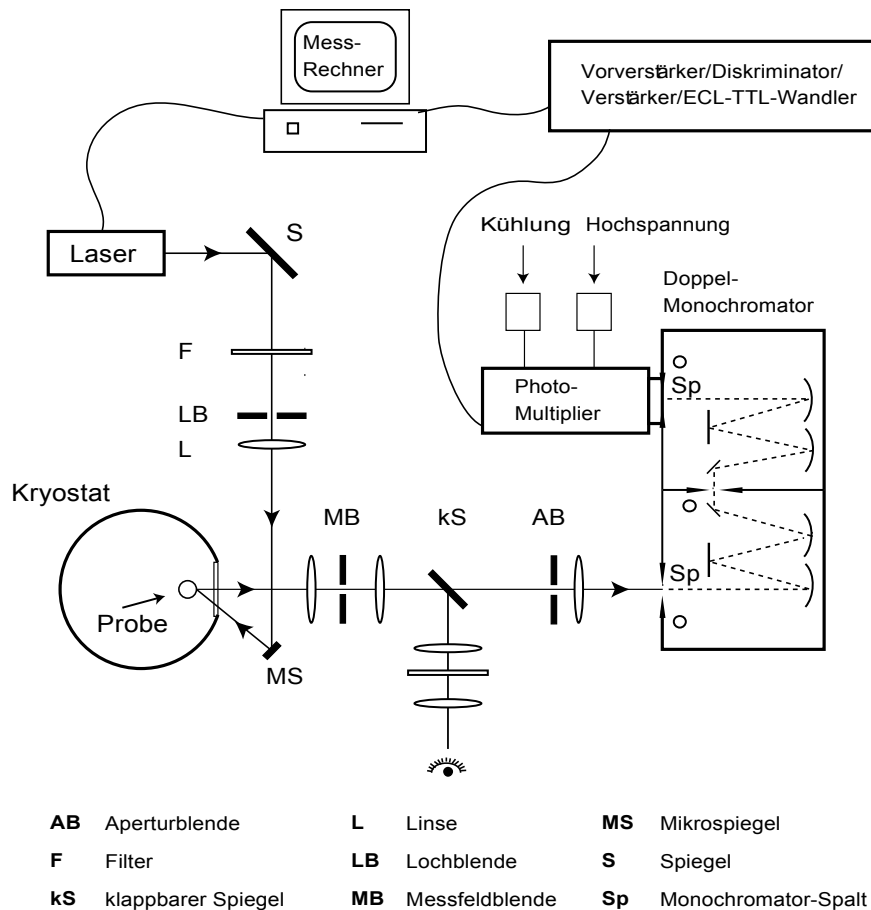


Abbildung 9-2: Schematischer Aufbau eines Tieftemperaturmessplatzes.

Abklingkurven wurden – analog zu dem oben beschriebenen Verfahren bei 300 K und 77 K – durch eine Zählerkarte *FAST Comtech, Modell 7887* mit einer Zeitauflösung von 250 ps detektiert. Für zeitaufgelöste Emissionsmessungen wurde ein Photonen-zähler *SR 400 (Stanford Research Systems)* eingesetzt. Die Triggerung von Zählerkarte und Photonen-zähler erfolgt durch den Q-Switch des jeweiligen Anregungslasers oder durch eine Photodiode, die durch einen mit einem Strahlteiler ausgekoppelten Teil des Anregungslichtes angesteuert wird.

Sämtliche Apparaturen konnten durch eine mit *LabView (National Instruments)* programmierte Software gesteuert werden, die von Herrn Thomas Hofbeck erstellt wurde.

Kryostaten

An den Tieftemperaturmessplätzen kamen verschiedene Kryostaten zum Einsatz.

Ein an der Universität Regensburg gefertigter Glaskryostat ist für Messungen im Temperaturbereich $1.2 \text{ K} \leq T \leq 4.2 \text{ K}$ ausgelegt, der Heliumvorratstank stellt hierbei gleichzeitig den Probenraum dar. Temperaturen $< 4.2 \text{ K}$ können durch Abpumpen des gasförmigen Heliums durch eine Wälzkolbenpumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Ruvac WSU 501*) und eine vorgeschaltete Drehschieberpumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Varovac S110F*) erreicht werden. Die Temperaturbestimmung des Heliumbades erfolgt über ein geeichtes Helium-Dampfdruck-Manometer (*Wallace & Tiernan, Serie 1500*). Die Temperatur des Heliumbades ist über die Saugleistung regulierbar.

Am Kombikryostaten *Konti IT (Cryovac)* sind Messungen im Temperaturbereich $1.5 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$ möglich. Heliumvorratsraum und Probenraum sind anders als beim Badkryostaten getrennt. Das Einstellen einer bestimmten Temperatur erfolgt durch Regelung des Heliumzuflusses vom Vorratsraum zum Probenraum über ein Nadelventil sowie durch einen Wärmetauscher, über den eine durch das Temperaturregelgerät *TIV 304-MA (Cryovac)* steuerbare Heizspannung angelegt werden kann. Die Temperatur wird durch zwei geeichte Silicium-Dioden bestimmt, die sich am Probenstab und am Wärmetauscher befinden. Das Abpumpen des Probenraumes über eine Vakuumpumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Varovac S100F*) ermöglicht wiederum Temperaturen $< 4.2 \text{ K}$. Zusätzlich erlaubt der Kryostat Messungen bei hydrostatischen Drücken bis zu 100 kbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde davon allerdings kein Gebrauch gemacht.

Der Kombikryostat *MD-10s (Oxford Instruments)* ermöglicht Messungen unter Variation der Temperatur ($1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) und eines homogenen Magnetfeldes mit Feldstärken $0 \text{ T} \leq B \leq 12 \text{ T}$, welches durch eine ständig im Heliumreservoir befindliche supraleitende Spule erzeugt wird. Die Einstellung des Magnetfeldes erfolgt über ein Steuergerät *Oxford Instruments, Typ PS120*³. Aufgrund der Spulenanordnung weicht die optische Anordnung dieses Messplatzes etwas von den anderen Geräten ab. Das Anregungslicht wird von unten auf die Probe geleitet, das Emissionslicht verlässt den Kryostaten ebenfalls nach unten. Das Einstellen einer bestimmten Temperatur erfolgt wie für den anderen Kombikryostaten beschrieben, als Steuergerät kommt ein *Intelligent Temperature Controller (ITC 4, Oxford Instruments)* zum Einsatz. Der Probenraum wird durch eine Vakuumpumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Trivac S60A*) abgepumpt. Für eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus am Magnetkryostaten wird auf Referenz 491 verwiesen.

Monochromatoren

Am Glaskryostaten stand ein Doppelmonochromator (*Spex, Modell 1401*) mit einer Lineardispersion von 0.425 nm pro mm Spaltbreite und einer maximalen Auflösung von 0.2 cm^{-1} zur Verfügung. Der am Kombikryostaten *MD-10s* eingesetzte Doppelmonochromator (*Spex, Modell 1404*) ist durch eine Lineardispersion von 0.5 nm pro mm

Spaltbreite und eine maximale Auflösung von 0.005 nm gekennzeichnet, während der Dreifachmonochromator (*Spectroscopy & Imaging GmbH, Modell TR 555*) am Kombikryostaten *Konti IT* eine maximale Auflösung von 0.2 cm⁻¹ erreicht.

Anregungslichtquellen

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Tieftemperaturexperimenten kamen verschiedene Lasersysteme zum Einsatz. Für nichtselektive Anregung wurde ein cw-Diodenlaser *Toptica Photonics iBeam* mit einer Wellenlänge von 373 nm und einer maximalen Leistung von 8 mW verwendet. Zur Aufnahme von lagenselektiven Emissions- und Anregungsspektren stand ein von *Radiant Dyes* modifizierter Farbstofflaser *Lambda Physik FL2000* mit einer Bandbreite von 0.15 cm⁻¹ zur Verfügung. Der Farbstofflaser wurde von einem frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser *SL 803 (Spectron Laser Systems)* gepumpt (Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer: 12 ns, Repetitionsrate: 20 Hz, interne Triggerrung). Als Laserfarbstoffe wurden Coumarin 102 und Coumarin 120 verwendet, die jeweils in Konzentrationen von 0.4 (C102) bzw. 0.2 g/l (C120) in Methanol gelöst vorlagen. Für die Messung von Emissionsabklingkurven kam an den Tieftemperaturmessplätzen ein diodengepumpter frequenzverdreifachter Nd:YAG Laser *DiNY pQ 02 (IB Laser, Inc.)* als Anregungslichtquelle zum Einsatz (Wellenlänge: 355 nm, Pulsdauer: 8 ns, maximale Repetitionsrate: 1000 Hz, interne Triggerrung).

Detektionseinheiten

Die an allen Kryostaten verwendeten Photomultiplier der Firma *RCA, Typ C7164* werden im „Photon-Counting“-Modus betrieben, d.h. die durch die detektierten Photonen erzeugten Pulse werden nicht nach ihrer Pulshöhe, sondern nur nach ihrer Anzahl analysiert. Sie sind mit einer *S 20 Extended Red Multi-Alkali-Photokathode* ausgestattet, die eine hohe Empfindlichkeit bis etwa 850 nm gewährleistet, und werden mit einer Hochspannung von 1.0 kV aus einem hochstabilisierten Netzgerät der Firma *Knott, Typ NUP BN 601* versorgt. Kühlung der Photomultiplier auf etwa -50 °C (Joule-Thompson Kühler) reduziert die Dunkelströme auf ca. 15 Pulse/s. Am Dreifachmonochromator *TR 555* stand außerdem eine intensivierte CCD-Kamera (ICCD-Kamera) *PI-MAX* der Firma *Princeton Instruments* als Detektor zur Verfügung, der CCD-Chip umfasst 1024 x 256 Pixel. Eine detaillierte Beschreibung der CCD-Kamera sowie des entsprechenden Messaufbaus findet sich in Referenz 388.

9.2 Probenpräparation

Alle verwendeten Lösungsmittel waren von spektroskopischer Reinheit. Bei Verwendung von CH_2Cl_2 oder THF wurden jeweils Lösungen mit Konzentrationen von $c \approx 10^{-5}$ mol/L hergestellt. Die in Kapitel 6 untersuchten Pt(II)-Komplexe $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ sind ausgezeichnet in n -Oktan löslich, die für die Tieftemperaturuntersuchungen hergestellten Lösungen wiesen ebenfalls Konzentrationen von $c \approx 10^{-5}$ mol/L auf. Die Löslichkeit der in Kapitel 7 vorgestellten Pt(II)-Komplexe mit $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -koordinierenden Liganden in n -Alkanen ist hingegen weitaus schlechter. In diesen Fällen wurde eine Suspension des jeweiligen Komplexes in n -Oktan bzw. n -Dekan im Ultraschallbad behandelt, anschließend wurden ungelöste Bestandteile durch einen $0.2\text{ }\mu\text{m}$ -Filter abfiltriert. Die Konzentrationen der erhaltenen Lösungen lagen zwischen 10^{-5} und 10^{-6} mol/L. Für die Tieftemperaturuntersuchungen wurden die Lösungen in Quarz-Küvetten mit einem Durchmesser von $\approx 1\text{ mm}$ gefüllt und an einem Probenstab in den Kryostaten abgesenkt.

Zur Bestimmung von Emissionsabklingdauern und Emissionsquantenausbeuten bei Raumtemperatur mussten die Lösungen sorgfältig von gelöstem Sauerstoff befreit werden, um Emissionslöschung zu vermeiden (siehe Kapitel 3.6.3). Hierzu wurde die „*pump-freeze-thaw*“-Methode angewandt. Es wurden dabei stark verdünnte Lösungen in einer speziellen Entgasungsküvette eingesetzt. Diese besteht aus einer handelsüblichen Quarzküvette mit einem Durchmesser von 1 cm , die über ein Glasrohr mit einem Kolben verbunden ist. Am Glasrohr ist außerdem ein Aufsatz angebracht, über den die Küvette mit einer Vakuumpumpe verbunden werden kann. Durch eine Kombination von Vorpumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Trivac D4B*), Turbopumpe (*Leybold-Heraeus, Modell Turbotronik NT10*) und Kühlfalle sowie den Einsatz von Metallschläuchen können durch diese Enddrücke von bis zu 10^{-6} mbar erreicht werden. Über ein Vakuumventil kann das Probenvolumen gasdicht vom Aufsatz getrennt werden. Zur Sauerstoffbefreiung wird die sauerstoffhaltige Lösung in dem Kolben mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wird die Apparatur bis zum Erreichen eines konstanten Drucks evakuiert. Nach Abtrennen des Probenraums durch das Vakuumventil wird die Lösung aufgetaut, anschließend wird der entsprechende Zyklus mindestens viermal wiederholt, bis ein konstant niedriger Enddruck vorliegt.

Zur Herstellung dünner Filme der untersuchten Materialien in PMMA (*Sigma Aldrich*, Molekulargewicht $\approx 350000\text{ g/mol}$) wurden Polymer und Komplex im Verhältnis von etwa 1:100 Gewichts-% in CH_2Cl_2 gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf Quarzträger aufgebracht, die durch einen Spincoater (*LOT-Oriel, Modell SCI*) sehr schnell auf etwa 100 Umdrehungen pro Sekunde beschleunigt wurden. Nach wenigen Minuten schnellen Drehens wurden homogene Filme erhalten, die unmittelbar nach Herstellung vermessen wurden. Hierzu wurde der Probenraum des Spektralphotometers bzw. die Integrations-

kugel mit Stickstoff gespült. Für Tieftemperaturmessungen wurden die beschriebenen Lösungen von Komplex und PMMA in CH_2Cl_2 in ein Tieftemperatur-Quarzröhrchen gefüllt. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Filme waren weniger homogen als die durch Spincoating hergestellten, ihre Qualität war für die durchgeführten Messungen jedoch ausreichend.

10. Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war eine Erweiterung des Verständnisses von Korrelationen zwischen der Molekülstruktur von Übergangsmetallkomplexen und ihren photophysikalischen Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Verbindungen als phosphoreszierende Emitter in OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes). Zu diesem Zweck wurden systematisch variierte Vertreter verschiedener Substanzklassen von Ir(III)- und Pt(II)-Komplexen^{ee} in verschiedenen Matrizen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen photophysikalisch untersucht. Hierdurch konnten bisher unbekannte Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufgezeigt und neue Erkenntnisse bezüglich des radiativen und nichtradiativen Desaktivierungsverhaltens der Verbindungen gewonnen werden. Im Folgenden werden die grundlegenden Ergebnisse der einzelnen Kapitel zusammenfassend beschrieben.

Spin-Bahn-Kopplung in Übergangsmetallkomplexen

Die für viele Metallkomplexe mit Zentralionen der dritten Übergangsmetallperiode auftretende oftmals effiziente und vergleichsweise kurzlebige Raumtemperaturphosphoreszenz ist eine Konsequenz der Spin-Bahn-Kopplung (SOC) zwischen Zuständen unterschiedlicher Spin-Multiplizität. Hierdurch gewinnen die ohne SOC spinverbotenen Übergänge aus den Subniveaus des tiefsten Triplett-Zustandes T_1 in den Singulett-Grundzustand S_0 signifikant an Erlaubtheit. Des Weiteren kann die SOC-Effizienz mit der energetischen Aufspaltung der T_1 -Subniveaus (Nullfeldaufspaltung) korreliert werden.

Durch quantenmechanische Modellüberlegungen konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Spin-Bahn-Kopplung zwischen elektronischen Zuständen als Konsequenz der Slater-Condon-Regeln für Eielektronenoperatoren durch eine Kopplung von Orbitalen beschrieben werden kann. Effiziente Spin-Bahn-Kopplung ist nur zwischen MLCT- (Metall-zu-Ligand Charge-Transfer-) Zuständen möglich, die aus verschiedenen Zentralmetall-d-Orbitalen resultieren, da nur in diesen Fällen nichtverschwindende Einzentrenintegrale des Drehimpulsoperators am Zentralmetallion auftreten. Für Komplexe mit emittierenden Zuständen von weitgehend ligandenzentriertem (LC) Charakter ist direkte Spin-Bahn-Kopplung mit $^1,^3$ MLCT-Zuständen hingegen vernachlässigbar. Entsprechende Beimischungen können allerdings durch einen zweistufigen Mechanismus rationalisiert werden. Dieser basiert auf Konfigurationswechselwirkung (CI) der 3 LC-Subniveaus mit höher liegenden 3 MLCT-Unterzuständen, welche wiederum durch direkte SOC mit weiteren $^1,^3$ MLCT-Zuständen mischen können.

^{ee} Die Strukturformeln der untersuchten Verbindungen finden sich zu Beginn der jeweiligen Kapitel.

Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der SOC-Effizienz von der Koordinationsgeometrie eines Übergangsmetallkomplexes qualitativ analysiert. Die relativ geringen energetischen Aufspaltungen zwischen besetzten d-Orbitalen in (quasi-) oktaedrisch koordinierten Emittern führen (unter Annahme identischer Liganden und ähnlicher Zentralmetallionen) prinzipiell zu kleineren Energiedifferenzen zwischen MLCT-Zuständen als in (quasi-) quadratisch-planar koordinierten Verbindungen. Als Konsequenz dieser kleineren Energienenner erfahren (quasi-) oktaedrische Komplexe effektivere Mischungen der entsprechenden MLCT-Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung als (quasi-) quadratisch-planare Systeme. Dies ist vermutlich die Ursache für die meist deutlich größeren Nullfeldaufspaltungsparameter und höheren radiativen Raten von Ir(III)-Komplexen verglichen mit Pt(II)-Komplexen.

Blau emittierende Ir(III)-Komplexe

Der vielfach in OLEDs eingesetzte blau emittierende Komplex $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ weist sowohl in sauerstoffbefreier Lösung als auch in einer PMMA- (Polymethylmethacrylat-) Matrix hohe Emissionsquantenausbeuten von $\phi_{PL} > 0.8$ und kurze Emissionsabklingdauern von $\tau_{em} < 2 \mu\text{s}$ auf. Der emittierende Triplett der Substanz konnte durch hochauflösende Spektroskopie in einer CH_2Cl_2 -Matrix als weitgehender MLCT-Zustand klassifiziert werden. Allerdings wurden für Moleküle in verschiedenen Einbaulagen dieser Matrix signifikant unterschiedliche Nullfeldaufspaltungsparameter und T_1 -Subniveau-Abklingdauern sowie Abweichungen im Bereich der Metall-Ligand-Vibrationsmoden des Grundzustandes beobachtet. Der MLCT-Charakter ist folglich keine ausschließlich intrinsische Eigenschaft des Moleküls, sondern kann auch durch die Matrixumgebung signifikant beeinflusst werden. Es wurde gezeigt, dass dies nicht nur für Chromophore in definierten Einbaulagen gilt, sondern vermutlich auch für Matrizen, mit denen selbst bei kryogenen Temperaturen nur stark inhomogen verbreiterte Spektren erhalten werden. In diesen Fällen können keine diskreten Werte für die Nullfeldaufspaltungsparameter und T_1 -Subniveau-Abklingdauern angegeben werden, mittels einer Analyse der Temperaturabhängigkeit des auch bei geringen Emittierkonzentrationen nicht-monoexponentiellen Emissionsabklingverhaltens können allerdings Wertebereiche für die entsprechenden Parameter abgeschätzt werden.

Die Verbindung $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ unterscheidet sich nur im nicht-chromophoren Hilfsliganden von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$, die oben beschriebene starke Abhängigkeit der T_1 -Eigenschaften von der Matrixumgebung konnte auch in diesem Fall beobachtet werden. Eine Analyse der hochaufgelösten Emission in CH_2Cl_2 zeigte, dass bei Temperaturerhöhung signifikante Verbreiterungseffekte aufgrund relativ starker Elektron-Phonon-Kopplung auftreten. Dies wurde sowohl auf den ausgeprägten Charge-Transfer-Charakter des $T_1 \rightarrow S_0$ -Überganges als auch auf die hohe Polarität der CH_2Cl_2 -Matrix zurückgeführt.

Der Hilfsligandeneinfluss wurde erstmals mittels hochauflösender Spektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Nullfeldaufspaltungsparameter von $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ systematisch höher und die T_1 -Subniveau-Abklingdauern kürzer sind als für $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$. Dies deutet auf effizientere Spin-Bahn-Kopplung und einen höheren MLCT-Charakter des T_1 -Zustandes hin, was auch durch die höhere gemittelte radiative Rate bei Raumtemperatur unterstrichen wird. Sämtliche beobachteten Unterschiede konnten durch ein Modell rationalisiert werden, das auf den unterschiedlichen Ligandenfeldstärken der Hilfsliganden (pic) und (acac) basiert und qualitativ deren Einflüsse auf die Ir(III)-d-Orbitale und die resultierenden MLCT-Zustände sowie auf die Spin-Bahn-Kopplungseffizienz beschreibt.

Pt(II)-Komplexe mit zweizähnigen Liganden

Die durch zweizähnig N⁺C-koordinierende chromophore Liganden gekennzeichneten Pt(II)-Komplexe $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ weisen im Gegensatz zu den MLCT-Emittern $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ emittierende Zustände von stark ligandenzentriertem Charakter auf.

Die T_1 -Zustände von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ konnten durch hochauflösende Spektroskopie in einer *n*-Oktan-Matrix detailliert analysiert werden. Beide Verbindungen zeigen bei tiefen Temperaturen vergleichbare photophysikalische Eigenschaften. Während die Vibrationssatellitenstruktur in der Emission des langlebigen T_1 -Subniveaus I in beiden Fällen vorwiegend vibronisch induziert ist, konnte für die höher liegenden und kurzlebigeren Subniveaus II und III durch das Auftreten von Progressionen jeweils Franck-Condon-Aktivität nachgewiesen werden. Die Huang-Rhys-Parameter der progressionsbildenden Moden konnten jeweils zu $S \approx 0.2$ bestimmt werden. Im Bereich hochenergetischer Intra-Ligand-Moden liegt keine Spiegelsymmetrie zwischen hochauflösten Emissions- und Anregungsspektren vor, was auf einen signifikanten Intra-Ligand Charge-Transfer innerhalb des chromophoren Liganden während des elektronischen Überganges zurückgeführt wurde.

Die ohne äußeres Magnetfeld spektral nicht auflösbaren höher liegenden T_1 -Subniveaus II und III von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ konnten durch Zeeman-Spektroskopie identifiziert werden. Die Magnetfeldabhängigkeit der Abklingdauer des tiefsten Triplett-Subniveaus I weicht deutlich von den Vorhersagen eines literaturbekannten Modells ab, was auf eine magnetfeldinduzierte Veränderung der radiativen Desaktivierungsmechanismen zurückgeführt wurde. Als Konsequenz der Zeeman-Mischung der Triplett-Untersubzustände steigt die Oszillatorstärke des im Nullfeld stark verbotenen Überganges zwischen Subniveau I und dem Singulett-Grundzustand S_0 mit zunehmender Magnetfeldstärke an, wodurch Franck-Condon-Aktivität ermöglicht wird und vibronische Kopplungsprozesse an Bedeutung verlieren. Die durch das spezifische Nullfeldaufspaltungsmuster bestimmten Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zwischen den T_1 -Subniveaus von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$

konnten erfolgreich durch eine Kombination des direkten und des Raman-Prozesses beschrieben werden.

Aufgrund des stark ligandenzentrierten Charakters des T_1 hängen die Triplett-Eigenschaften von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ kaum von der direkten Matrixumgebung ab. Für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ wurden selbst in einer polaren CH_2Cl_2 -Tieftemperaturmatrix ähnliche Nullfeldaufspaltungsparameter und T_1 -Subniveau-Abklingdauern sowie vergleichbar schwache Elektron-Phonon-Kopplung beobachtet wie für verschiedene Einbaulagen des Komplexes in einer weitgehend inerten *n*-Oktan-Matrix.

Wie erstmals für Pt(II)-Komplexe gezeigt wurde, gilt eine entsprechende Invarianz der photophysikalischen Eigenschaften gegenüber der Umgebung für die genannten Verbindungen bei Raumtemperatur allerdings nicht mehr: Die Emissionsquantenausbeuten in sauerstofffreien Lösungen sind sowohl für $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ als auch für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ deutlich geringer und die Abklingdauern deutlich kürzer als in PMMA-Matrizen. Die in Lösung auftretende Emissionslöschung wurde auf die thermische Besetzung eines metallzentrierten dd^* -Zustandes zurückgeführt. Für den grün emittierenden $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ -Komplex ist die Löschung aufgrund der geringeren Emissionsenergie weniger ausgeprägt als für den Blau-Licht-Emitter $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$. In der rigiden PMMA-Matrix werden die für die Bildung der löschenden dd^* -Zustände nötigen geometrischen Verzerrungen hingegen effektiv unterdrückt, wodurch deutlich höhere Aktivierungsenergien für die Quenchprozesse vorliegen und für beide Komplexe auch bei Raumtemperatur effiziente Phosphoreszenz resultiert.

Eine Gegenüberstellung der photophysikalischen Eigenschaften von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ und $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ ermöglicht eine Verifizierung des in Kapitel 4 vorgestellten einfachen Modells zur Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz in Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie eines Komplexes. Sämtliche beobachteten Unterschiede konnten auf effektivere SOC im oktaedrisch koordinierten MLCT-Emitter $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{acac})$ verglichen mit dem quadratisch-planar koordinierten $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ mit weitgehend ligandenzentriertem T_1 -Zustand zurückgeführt werden, was die Gültigkeit des abgeleiteten Modells unterstreicht.

Die Kristallstruktur der erstmals vorgestellten ionischen Verbindung $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ zeigt, dass das räumlich anspruchsvolle Kation $[\text{n-Bu}_4\text{N}]^+$ die Ausbildung von Pt-Pt-Wechselwirkungen und π -Stacking-Effekten zwischen benachbarten $[\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]^-$ -Anionen effektiv unterdrückt. Als Konsequenz resultiert eine blaue Festkörperemission von isolierten Monomereinheiten, die spektral mit der einer verdünnten flüssigen Lösung vergleichbar ist. Während $[\text{n-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ im Festkörper allerdings eine hohe Raumtemperaturquantenausbeute von $\phi_{PL} = 0.6$ aufweist, wird die Emission der Substanz in Lösung effizient gelöscht, was vermutlich auf die thermische Besetzung eines metallzentrierten Zustandes zurückgeführt werden kann. Die beobachteten Unterschiede wurden durch eine effektive Unterdrückung geometrischer Verzerrungen in

der rigiden Festkörperumgebung begründet, wodurch die Aktivierungsenergie zur Besetzung des löschenden Zustandes gegenüber einer flüssigen Lösung deutlich erhöht wird. Die Strategie der räumlichen Isolierung ionischer Übergangsmetallkomplexe durch sterisch anspruchsvolle Gegenionen erweist sich somit als ausgesprochen vielversprechend für die Optimierung der Emissionseigenschaften in fester Umgebung.

Durch eine Analyse der Temperaturabhängigkeit des Emissionsabklingverhaltens und hochauflösende Spektroskopie an einem $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{CN})_2]$ -Einkristall konnte gezeigt werden, dass Spin-Bahn-Kopplung relativ wenig effizient ist und der T_1 als stark ligandenzentrierter Zustand beschrieben werden kann. Die Unterschiede der photo-physikalischen Eigenschaften der Substanz verglichen mit denen von $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$ konnten durch die sehr hohe Ligandenfeldstärke der CN^- -Hilfsliganden und ihre Auswirkungen auf die Pt(II) -d-Orbitale rationalisiert werden.

Pt(II)-Komplexe mit dreizähnigen Liganden

Die durch dreizählige $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden koordinierten Pt(II) -Komplexe $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ weisen in Lösung bei Raumtemperatur deutlich höhere Emissionsquantenausbeuten auf als die $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -koordinierten Verbindungen $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$, während die bei kryogenen Temperaturen durch hochauflösende Spektroskopie bestimmten Eigenschaften der emittierenden Triplett-Zustände in beiden Substanzklassen ähnlich sind. Die beobachteten Unterschiede wurden auf die aufgrund kürzerer Pt-C -Bindungen höhere Ligandenfeldstärke der $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden und das starre Molekülgerüst der dreizählig koordinierten Komplexe zurückgeführt, wodurch löschende metallzentrierte Zustände destabilisiert werden und ihre thermische Besetzung in Lösung bei Raumtemperatur selbst im blauen Spektralbereich effektiv verhindert wird.

Für die Franck-Condon-aktiven Vibrationsmoden in der Emission der T_1 -Subniveaus II und III von $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ wurden verglichen mit den genannten $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ -Komplexen ($S \approx 0.2$) kleinere Huang-Rhys-Parameter von $S \approx 0.1$ gefunden. Dieser Trend konnte auch in den Raumtemperaturemissionsspektren beobachtet werden: Als Konsequenz der durch das $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Gerüst erhöhten Molekülrigidität weisen die Vibrationsbanden für $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ in flüssiger Lösung deutlich geringere Intensitäten auf als für $\text{Pt}(\text{ppy})(\text{acac})$ und $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$. Insbesondere im blauen Spektralbereich trägt dies entscheidend zur Farbreinheit der Emission bei: $\text{Pt}(4,6\text{-dFdpyb})\text{Cl}$ zeigt trotz geringerer Energie des T_1 -Zustandes eine näher an „idealem“ Blau liegende Lumineszenz als $\text{Pt}(4,6\text{-dFppy})(\text{acac})$. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen somit, dass $\text{Pt(II)-N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ Komplexe ein ausgesprochen großes Potential als farbreine und effiziente phosphoreszierende Blau-Licht-Emitter für OLEDs aufweisen.

Anhand der Substanzserie $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Br}$ und $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{I}$ wurden erstmals detaillierte Untersuchungen des Halogenligandeneinflusses in Pt(II) -Komplexen durch-

geführt. $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Br}$ und $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{I}$ zeigen verglichen mit der Cl-Verbindung sowohl bei Raumtemperatur als auch bei kryogenen Temperaturen geringfügig, aber systematisch abweichende photophysikalische Eigenschaften. Die beobachteten Unterschiede wurden auf die in der Reihenfolge Cl - Br - I abnehmende Ligandenfeldstärke der Halogenliganden zurückgeführt. Ein diese Auswirkungen auf die Pt(II)-d-Orbitale und die resultierenden MLCT-Zustände berücksichtigendes Modell erlaubt die Rationalisierung der in der Reihenfolge $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$ - $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Br}$ - $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{I}$ aufgrund effizienterer Spin-Bahn-Kopplung zunehmenden T_1 -Nullfeldaufspaltung und der abnehmenden individuellen Abklingdauern. Des Weiteren können auch die beobachteten spektralen Verschiebungen von Absorptions- und Emissionsbanden sowie die Veränderungen der gemittelten radiativen und nichtradiativen Raten bei Raumtemperatur durch das vorgeschlagene Modell erklärt werden.

Während die vibronisch induzierten Moden in der Emission des jeweils tiefsten T_1 -Subniveaus I von $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Cl}$, $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{Br}$ und $\text{Pt}(\text{dpyb})\text{I}$ durch die Halogensubstituenten nicht beeinflusst werden, gilt dies im Falle der Franck-Condon-aktiven Moden in der Emission der Subniveaus II und III nur für Moden mit Energien über 400 cm^{-1} . Bei geringeren Energien treten substanzspezifische Vibrationssatelliten auf, die durch Vergleiche mit Literaturwerten teilweise Pt-Halogen-Streckschwingungen zugeordnet werden konnten. Ein gewisser direkter Einfluss der Halogenliganden auf die photophysikalischen Eigenschaften konnte somit nachgewiesen werden.

Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden

Die sieben im Rahmen dieser Arbeit untersuchten durch vierzählige $\text{O}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{O}^-$ -Salen-Liganden koordinierten Pt(II)-Komplexe unterscheiden sich in den funktionellen Gruppen am Ligandengerüst und in der N^-N^- -Verbrückungseinheit. In Lösung bei Raumtemperatur konnten sowohl im Hinblick auf den Emissionsbereich als auch bezüglich der Spektrenstruktur und der gemittelten radiativen und nichtradiativen Raten teils deutliche Unterschiede beobachtet werden. Durch eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionsabklingdauern wurden die emittierenden Zustände der Substanzen als $^3\text{ILCT}$ - (Intra-Ligand Charge-Transfer) Zustände mit mäßigen bis signifikanten $^3\text{MLCT}$ -Anteilen klassifiziert.

Für die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig an Pt(II)-Komplexen durchgeführten detaillierten Untersuchungen des nichtradiativen Desaktivierungsverhaltens wurden die Raumtemperaturmissionsspektren der sieben Verbindungen unter Berücksichtigung jeweils einer mittel- und hochfrequenten Vibrationsmode simuliert. Die Simulationen zeigen, dass die unterschiedlichen Strukturen der Spektren insbesondere auf teils deutlich verschiedene Huang-Rhys-Parameter der hochfrequenten Mode zurückgeführt werden können.

Unter der Annahme, dass die durch die Simulationen ermittelte hochfrequente Mode bevorzugt als Akzeptormode für strahlungslose Prozesse dient, konnte das nichtradiative

Desaktivierungsverhalten von sechs der sieben Substanzen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Huang-Rhys-Parameter durch die Energielückenregel beschrieben werden. Die nichtstrahlende Rate der Komplexe wird bei Raumtemperatur folglich durch Abgabe der Anregungsenergie an Vibrationsmoden des Grundzustandes dominiert, die thermische Besetzung metallzentrierter dd^* -Zustände kann für diese Substanzklasse hingegen als vernachlässigbar betrachtet werden.

Des Weiteren konnte erstmals gezeigt werden, dass die weit verbreitete Annahme einer Temperaturunabhängigkeit der Ratenkonstante der Vibrationslöschung nicht notwendigerweise zutreffend ist. Falls der Übergang von einer polykristallinen oder glasartigen Matrix zu flüssiger Lösung zu einer deutlichen Rotverschiebung des elektronischen Überganges und einer Zunahme der Huang-Rhys-Parameter der hochfrequenten Akzeptormoden führt, kann die entsprechende strahlungslose Rate signifikant zunehmen.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen elektronischen Übergangsenergien der vorliegenden Pt(II)-Salen-Komplexe konnte erstmals an einer größeren Anzahl strukturell vergleichbarer Verbindungen ein Zusammenhang zwischen der Nullfeldaufspaltung des emittierenden T_1 -Zustandes und der gemittelten radiativen Rate bei Raumtemperatur nachgewiesen werden. Die Einordnung der Nullfeldaufspaltung als wertvollem Parameter zu Quantifizierung der Spin-Bahn-Kopplungs-Effizienz konnte somit bestätigt werden.

11. Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits vorher beobachtete Korrelationen zwischen der Molekülstruktur und den photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen vertieft und rationalisiert werden. So ist Spin-Bahn-Kopplung in oktaedrisch koordinierten Ir(III)-Komplexen prinzipiell effektiver als in vergleichbaren quadratisch-planar koordinierten Pt(II)-Komplexen, was sich in einem höheren MLCT-Charakter des emittierenden T_1 -Zustandes und höheren radiativen Raten ausdrückt und somit das Potential vieler Ir(III)-Komplexe als prinzipiell effizienteste phosphoreszierende Emmitter für OLEDs unterstreicht.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen allerdings außerdem, dass auch im Bereich der Pt(II)-Komplexe noch weitreichende Möglichkeiten bestehen, bekannte Vertreter dieser Substanzklasse im Hinblick auf für OLED-Anwendungen wichtige photophysikalische Parameter zu optimieren. Dies konnte durch Untersuchungen von Pt(II)-Komplexen mit dreizählig koordinierenden N^4C^1N -Liganden verdeutlicht werden, die entsprechenden durch zweizählige N^4C^1 -Liganden koordinierten Materialien aufgrund der erhöhten Ligan-denfeldstärke und Molekülrigidität sowohl bezüglich der Emissionsquantenausbeute als auch in Hinblick auf Farbreinheit im blauen Spektralbereich überlegen sind. Allerdings kann eine rigide Umgebung auch in Substanzen mit N^4C^1 -koordinierenden Liganden geometrische Verzerrungen effektiv unterdrücken und dadurch energetisch höher liegende löschende Zustände signifikant destabilisieren. Somit können durch geeignete Wahl der Matrix selbst für Blau-Licht-Triplett-Emitter mit relativ schwacher Spin-Bahn-Kopplung außergewöhnlich hohe Emissionsquantenausbeuten möglich werden.

Während im grünen und blauen Spektralbereich die thermische Besetzung metallzentrierter Zustände meist hauptverantwortlich für effiziente nichtradiative Desaktivierung ist, wird die Emission von gelb und rot emittierenden Substanzen oftmals durch Abgabe der Anregungsenergie an hochenergetische Akzeptormoden des Grundzustandes signifikant gelöscht. Die vorgestellten Untersuchungen an einer Serie von Pt(II)-Salen-Komplexen verdeutlichen, dass ein möglichst starres Molekülgerüst auch im Falle niedriger Emissions-energie entscheidend zu einer Verringerung des Einflusses strahlungsloser Prozesse beitragen kann.

Die Verhinderung von geometrischen Verzerrungen nach elektronischer Anregung stellt somit ein wirkungsvolles Instrument zur Erhöhung der Emissionsquantenausbeute von Übergangsmetallkomplexen dar. Neben einem rationalen Design der Molekülstruktur des Emitters, das sowohl Zentralmetallion als auch chromophore und nichtchromophore Liganden berücksichtigt, kommt auch der unmittelbaren Matrixumgebung entscheidende Bedeutung für eine Maximierung von radiativen und eine Minimierung von nichtradiativen

Prozessen zu. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, inwiefern neuartige Konzepte diesen anspruchsvollen Anforderungen Rechnung tragen und geeignet sind, das Potential phosphoreszierender Übergangsmetallkomplexe als OLED-Emitter weiter auszuschöpfen.

12. Literaturverzeichnis

1. J. N. Demas, B. A. DeGraff, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 317.
2. K. K.-W. Lo, M.-W. Louie, K. Y. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2603.
3. Q. Zhao, F. Li, C. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3007.
4. E. J. O'Neil, B. D. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 3068.
5. M. H. Keefe, K. D. Benkstein, J. T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 205, 201.
6. O. Maury, H. Le Bozec, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 691.
7. E. Cariati, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1210.
8. J. Coe, N. R. M. Curati, *Comments Inorg. Chem.* **2004**, 25, 147.
9. K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159.
10. K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9785.
11. M. A. Ischay, M. E. Anzonivo, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12886.
12. N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1052.
13. S. Losse, J. G. Vos, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2492.
14. N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2338.
15. H. Imahori, T. Umeyama, S. Ito, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1809.
16. M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.
17. S. P. McGlynn, M. Kinoshita, T. Azumi, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, **1969**.
18. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151.
19. M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2095.
20. Y. Ma, H. Zhang, J. Shen, C.-M. Che, *Synth. Met.* **1998**, 94, 245.
21. M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4.
22. D. F. O'Brien, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 442.
23. <http://www.optischetechnologien.de>
24. http://www.osram.de/osram_de/Presse/Wirtschaftspresse/2010/101001_OLED.html
25. H. Yersin (Ed.), *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**
26. K. Müllen, U. Scherf (Eds.), *Organic Light Emitting Devices – Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

27. Z. Li, H. Meng (Eds.), *Organic Light Emitting Materials and Devices*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
28. P. T. Chou, Y. Chi Y, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380.
29. J. A. G. Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596.
30. L. Murphy, J. A. G. Williams, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *28*, 75.
31. R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *2550*, 2093.
32. L. S. Hung, C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *39*, 143.
33. J. Kalinowski, *Organic Light Emitting Diodes: Principles, Characteristics and Processes*, Marcel Dekker Inc., New York, **2004**.
34. W. Brütting (Ed.), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
35. Z. H. Kafafi (Ed.), *Organic Electroluminescence*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
36. J. Shinar J (Ed.), *Organic Light Emitting Devices. A Survey*, Springer, New York, **2004**.
37. W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
38. C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
39. W. A. Hartmann, H. L. Armstrong, *J. Appl. Phys.* **1967**, *38*, 2393.
40. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.
41. J. Shinar, V. Savvateev, in: *Organic Light-Emitting Devices. A Survey* (Ed.: J. Shinar), Springer-Verlag, New York, **2004**.
42. H. Yersin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1.
43. X. Yang. D. Neher, in: *Organic Light Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications* (Eds.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
44. H. Meng, N. Herron, in: *Organic Light-Emitting Materials and Devices* (Eds.: Z. Li, H. Meng), Taylor & Francis, Boca Raton, **2007**.
45. J. K. Mahon, T. X. Zhou, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Proc. of SPIE* **1998**, *3279*, 87.
46. W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Org. Electron.* **2001**, *2*, 1.
47. D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit*, **2005**, *39*, 336.
48. B. Geffrey, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
49. T. Tsutsui, in: *Organic Electroluminescence* (Ed.: Z. H. Kafafi), Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
50. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* 5048.
51. N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin Inc., Menlo Park, **1978**.
52. T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290.

53. T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813.
54. Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104.
55. A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, C. Adachi, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 155.
56. M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, in: *Organic Electroluminescence* (Ed.: Z. H. Kafafi), Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
57. K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233.
58. M. A. Baldo, C. Adachi, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967.
59. W. Staroske, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 197402.
60. N. C. Giebink, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235215.
61. S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125328.
62. W. Holzer, A. Penzkofer, T. Tsuboi, *Chem. Phys.* **2005**, *308*, 93.
63. D. Hertel, K. Meerholz, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12075.
64. K. S. Son, M. Yahiro, T. Imai, H. Yoshizaki, J. Nishide, H. Sasabe, C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 7363.
65. J. Kalinowski, W. Stampor, J. Szmytkowski, D. Virgili, M. Cocchi, V. Fattori, C. Sabatini, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 085316.
66. J. Kalinowski, W. Stampor, J. Mężyk, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, P. Di Marco, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 235321.
67. M. Baldo, M. Segal, *Phys. Stat. Sol. (a)* **2004**, *201*, 1205.
68. P. A. Lane, L. C. Palilis, D. F. O'Brien, C. Giebeler, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. J. Campbell, W. Blau, D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235206.
69. R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 3818.
70. X. Gong, W. Ma, J. C. Ostrowski, G. C. Basan, D. Moses, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 615.
71. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422.
72. M. A. Baldo, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10958.
73. T. Tsuboi, H. Murayama, A. Penzkofer, *Appl. Phys. B* **2005**, *81*, 93.
74. S. Lamansky, R. C. Kwong, M. Nugent, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Org. Electron.* **2001**, *2*, 53.
75. H. Yersin, W. J. Finkenzeller, in: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Ed.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
76. A. Köhler, H. Bässler, *Mat. Sci. Eng. R* **2009**, *66*, 71.
77. M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750.

78. J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Köhler, R. Friend, *Nature* **2001**, *413*, 828.
79. M. A. Baldo, M. Segal, J. Shinar, Z. G. Zoos, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 246202.
80. M. Reufer, M. J. Walter, P. G. Lagoudakis, A. B. Hummel, J. S. Kolb, H. G. Roskos, U. Scherf, J. M. Lupton, *Nature Mat.* **2005**, *4*, 340.
81. M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramesha, Z. V. Vardeny, *Nature* **2001**, *409*, 494.
82. A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, **1989**.
83. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, **1970**.
84. A. Fukase, K. L. T. Dao, J. Kido, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 601.
85. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152.
86. Y. Gao, G. Yu, C. Zhang, R. Menon, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 171.
87. F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4587.
88. B. Sapoval, C. Hermann, *Physics of Semiconductors*, Springer, Berlin, **1994**.
89. Y. Shirota, in: *Organic Electroluminescence* (Ed.: Z. H. Kafafi), Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
90. G. He, M. Pfeiffer, K. Leo, M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3911.
91. J. S. Huang, M. Pfeiffer, A. Werner, J. Blochwitz, K. Leo, S. Y. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 139.
92. M. Pfeiffer, S. R. Forrest, K. Leo, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1633.
93. V. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77.
94. N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 491.
95. J.-S. Kim, P. K. H. Ho, N. C. Greenham, R. H. Friend, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1073.
96. K. Saxena, V. K. Jain, D. S. Mehta, *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 221.
97. H. Greiner, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 4125.
98. D. S. Metha, K. Saxena, *Proc. of ASID* **2006**, 198.
99. P. A. Hobson, S. Wedge, J. A. E. Wasey, I. Sage, W. L. Barnes, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1393.
100. S. Nowy, J. Frischeisen, W. Brütting, *Proc. of SPIE* **2009**, *7415*, 7415C.
101. M.-H. Lu, J. C. Sturm, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 595.
102. T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1149.
103. Y. Su, S. R. Forrest, *Nature Phot.* **2008**, *2*, 483.
104. Y. R. Do, Y.-C. Kim, Y.-W. Song, Y.-H. Lee, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 7629.
105. C. Liu, V. Kamaev, Z. V. Vardeny, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 143501.
106. T. Nakamura, N. Tsutsumi, N. Juni, H. Fujii, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *97*, 054505.
107. G. Gärtner, H. Greiner, *Proc. of SPIE* **2008**, *6999*, 69992T.

108. B. W. D'Andrade, J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 192908.
109. C. F. Madigan, M.-H. Lu, J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1650.
110. C.-H. Lin, T.-Y. Cho, C.-H. Chang, C.-C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 081114.
111. S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, W. Brütting, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 123109.
112. T. W. Koh, J. M. Choi, S. Lee, S. Yoo, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1849.
113. K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. Löwenich, A. Elschner, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 441.
114. *Second Strategic Research Agenda in Photonics*, European Technology Platform Photonics 21, Düsseldorf, **2010**.
115. B. D'Andrade, S. R. Forrest, *Chem. Phys.* **2003**, 286, 321.
116. V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1171.
117. B. W. D'Andrade, J. Brooks, V. Adamovich, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1032.
118. B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 3101.
119. M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, V. Fattori, S. Develay, J. A. G. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 163508.
120. M. Cocchi, J. Kalinowski, V. Fattori, J. A. G. Williams, L. Murphy, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 073309.
121. E. L. Williams, K. Haavisto, J. Li, G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 197.
122. X. Yang, Z. Wang, S. Madakuni, J. Li, G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 193305.
123. J. Kalinowski, M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, J. A. G. Williams, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4000.
124. G. Parthasarathy, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 907.
125. H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 339.
126. F. Guo, D. Ma, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 173510.
127. G. Schwartz, S. Reineke, T. C. Rosenow, K. Walter, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1319.
128. X. Qi, M. Slocosky, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 193306.
129. http://www.novaled.com/oledcompetence/advantage_whiteoleds.html
130. H. B. Wu, J. H. Zou, F. Liu, L. Wang, A. Mikhailovsky, G. C. Bazan, W. Yang, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 696.
131. B. W. D'Andrade, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 624.
132. Q. Wang, J. Ding, D. Ma, Y. Cheng, L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 103503
133. H. A. Al Attar, A. P. Monkman, M. Tavasli, S. Bettington, M. R. Bryce, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 121101.

134. Y. Yu, J. Peng, J. Jiang, W. Xu, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 193502.
135. T. H. Kim, H. K. Lee, O. O. Park, B. D. Chin, S. H. Lee, J. K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 611.
136. J. Jiang, Y. Xu, W. Yang, R. Guan, Z. Liu, H. Zhen, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1769.
137. S. Kappaun, S. Eder, S. Sax, R. Raf, K. Mereiter, E. J. W. List, C. Slugovc, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4389.
138. S.-H. Eom, Y. Zheng, Wrzesniewski, J. I. Lee, N. Chopra, F. So, J. Xue, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 153303.
139. Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2006**, *440*, 908.
140. G. Schwartz, M. Pfeiffer, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3672.
141. G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053311.
142. S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, K. Leo, *Nature* **2009**, *459*, 234.
143. J. Slinker, D. Bernards, P. L. Houston, H. D. Abruña, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Commun.* **2003**, 2392.
144. Q. B. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, *269*, 1086.
145. E. Holder, B. M. W. Langeveld, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1109.
146. C. Ulbricht, B. Geyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4418.
147. S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* **2003**, *421*, 54.
148. J. C. De Mello, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 235210.
149. J. C. De Mello, N. Tessler, S. C. Graham, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12951.
150. H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4918.
151. N. Amaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1313.
152. H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5966.
153. H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, E. Ortí, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9149.
154. H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, E. Ortí, M. Sessolo, S. Graber, K. Doyle, N. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3910.
155. V. Marin, E. Holder, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 618.

156. G. Santos, F. Fonseca, A. M. Andrade, A. O. T. Patrocinio, S. K. Mizoguchi, N. Y. Iha, P. M. Murakami, T. Monteiro, L. Pereira, *Phys. Stat. Sol. A: Appl. Mater. Sci.* **2008**, *205*, 2057.
157. J. D. Slinker, C. Y. Koh, G. G. Malliaras, M. S. Lowry, S. Bernhard, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 173506.
158. L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wie, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2123.
159. H.-C. Su, H.-F. Chen, F.-C. Fang, C.-C. Liu, C.-C. Wu, K.-T. Wong, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3413.
160. F. Kong, X. L. Wu, Y. Zheng, C. G. Ou, R. K. Yuan, C. Z. Yang, P. K. Chu, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 064505.
161. H. J. Bolink, L. Capelli, E. Coronado, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 46.
162. H. J. Bolink, L. Capelli, E. Coronado, M. Grätzel, E. Orti, R. D. Costa, P. M. Viruela, M. K. Nazeeruddin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14786.
163. K. W. Lee, J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, P. L. Houston, G. G. Malliaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2706.
164. S. Bernhard, J. A. Barron, P. L. Houston, H. D. Abruña, J. L. Ruglovsky, X. Gao, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13624.
165. S. T. Parker, J. D. Slinker, M. S. Lowry, M. P. Cox, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3187.
166. E. Zysman-Colman, J. D. Slinker, J. B. Parker, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 388.
167. H. Yersin, D. Donges, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *214*, 81.
168. D. Donges, J. K. Nagle, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3040.
169. H.-S. Duan, P.-T. Chou, C.-C. Hsu, J.-Y. Hung, Y. Chi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6501.
170. G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2.
171. G. J. Hedley, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 292.
172. K.-C. Tang, K. L. Liu, I.-C. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 437.
173. Z. He, W.-Y. Wong, X. Yu, H.-S. Kwok, Z. Lin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10922.
174. S. U. Pandya, K. C. Moss, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, M. A. Fox, V. Jankus, H. A. Al Attar, A. P. Monkman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1963.
175. S. Haneder, E. Da Como, J. Feldmann, J. M. Lupton, C. Lennartz, P. Erk, E. Fuchs, O. Molt, I. Münster, C. Schildknecht, G. Wagenblast, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3325.
176. H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akad Verlagsgesellschaft, Wiesbaden, **1967**.
177. B. N. Figgis, *Ligand Field Theory*. In: *Comprehensive Coord. Chem.*, Pergamon, Oxford, **1987**.

178. A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
179. J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, M. Yousufuddin, N. N. Ho, J. C. Thomas, J. C. Peters, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713.
180. C. S. Chin, M.-S. Eum, S. Y. Kim, C. Kim, S. K. Kang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *3*, 372.
181. D. Di Censo, S. Fantacci, F. de Angelis, C. Klein, N. Evans, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 980.
182. A. Vogler, H. Kunkely, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *213*, 143.
183. N. M. Shavaalev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J. A. Weinstein, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9410.
184. A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L273.
185. K. Dedeian, J. Shi, N. Shepherd, E. Forsythe, D. C. Morton, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4445.
186. G. S.-M. Tong, Y.-C. Law, S. C. F. Kui, N. Zhu, K. H. Leung, D. L. Phillips, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6540.
187. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
188. F. W. M. Vanhelmont, H. U. Güdel, M. Förtsch, H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5512.
189. H. Yersin, W. Humbs, J. Strasser, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 325.
190. H. Yersin, W. Humbs, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5820.
191. T. Azumi, C. M. O'Donnell, S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2735.
192. R. W. Harrigan, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3468.
193. W. J. Finkenzeller, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 299.
194. D. S. Tinti, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2529.
195. J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 426.
196. P. L. Scott, C. D. Jeffries, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 32.
197. M. B. Walker, *Phys. Rev.* **1967**, *162*, 199.
198. A. A. Manenkov, R. Orbach, *Spin-Lattice-Relaxation in Ionic Solids*, Harper & Row, New York, **1966**.
199. V. A. Andreev, Y. I. Prilutskii, *Phys. Sol. State* **1993**, *35*, 1624.
200. J. Strasser, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 301.
201. H. Yersin, J. Strasser, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 331.
202. A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford, **1970**.
203. R. Orbach, *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, *264*, 458.
204. R. Orbach, *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, *264*, 485.
205. C. B. P. Finn, R. Orbach, W. P. Wolf, *Proc. Phys. Soc.* **1961**, *77*, 261.

206. H. H. H. Homeier, J. Strasser, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 280.
207. R. Orbach, M. Blume, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 478.
208. M. B. Walker, *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 1347.
209. D. Becker, H. Yersin, A. von Zelewsky, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 235, 490.
210. J. Friedrich, D. Haarer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 113.
211. D. Pentlehner, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
212. K. K. Rebane, in: *Zero-Phonon Lines and Spectral Hole Burning in Spectroscopy and Photochemistry* (Eds.: O. Sild, K. Haller), Springer, Berlin, **1988**.
213. R. I. Personov, in: *The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics* (Ed.: V. S. Lethokov), Adam Hilger, Bristol, **1986**.
214. M. N. Sapozhnikov, *Sov. Phys. Solid State* **1974**, 15, 2111.
215. E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3722.
216. K. Nakamoto, in: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Edition*, Wiley, New York, **1986**.
217. D. P. Strommen, P. K. Malick, G. D. Danzer, R. S. Lumpkin, J. R. Kincaid, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1357.
218. K. Nozaki, K. Takamori, Y. Nakatsugawa, T. Ohno, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6181.
219. M. G. Colombo, A. Hauser, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3088.
220. H. Yersin, W. Humbs, J. Strasser, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 191, 153.
221. G. Fischer, *Vibronic Coupling*, Academic Press, London, **1984**.
222. B. Henderson, G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
223. R. G. Denning, in: *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry* (Ed.: C. D. Flint), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**.
224. R. Seiler, U. Kensy, B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5373.
225. E. I. Solomon, *Comments Inorg. Chem.* **1984**, 3, 300.
226. G. Herzberg, E. Teller, *Z. Physik. Chem.* **1933**, B21, 410.
227. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 354.
228. P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
229. W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *Chem. Phys.* **1980**, 52, 321.
230. A. Islam, N. Ikeda, K. Nozaki, Y. Okamoto, B. Gholamkhash, A. Yoshimura, T. Ohno, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 355.
231. J. A. Brozik, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 45.
232. F. Barigelletti, D. Sandrini, M. Maestri, V. Balzani, A. von Zelewsky, L. Chassot, P. Jolliet, U. Maeder, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3644.
233. T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1193.
234. J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5583.

235. J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 205.
236. L. Yang, F. Okuda, K. Kobayashi, K. Nozaki, Y. Tanabe, Y. Ishii, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7154.
237. G. Treboux, J. Mizukami, M. Yabe, S. Nakamura, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 1344.
238. P. I. Djurovich, persönliche Mitteilung.
239. G. W. Robinson, R. P. Frosch, *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 1187.
240. R. Englman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 145.
241. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 440.
242. K. F. Freed, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 6272.
243. W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2411.
244. H. J. Griesser, U. P. Wild, *Chem. Phys.* **1980**, 52, 117.
245. A. Maciejewski, A. Safarzadeh-Amiri, R. E. Verrall, R. P. Steer, *Chem. Phys.* **1984**, 87, 295.
246. D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 127.
247. C. E. Whittle, J. A. Weinstein, M. W. George, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4053.
248. J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 630.
249. J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, R. S. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9412.
250. J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2242.
251. H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* DOI:10.1016/j.ccr.2011.01.042.
252. S. D. Cummings, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1949.
253. S. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, 4, 33.
254. C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685.
255. P. I. Djurovich, D. Murphy, M. E. Thompson, B. Hernandez, R. Gao, P. L. Hunt, M. Selke, *Dalton Trans.* **2007**, 3763.
256. J. N. Demas, E. W. Harris, R. P. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3547.
257. C. Schaffner-Hamann, A. von Zelewsky, A. Barbieri, F. Barigelletti, G. Muller, J. P. Riehl, A. Neels, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9339.
258. V. V. Korolev, A. L. Mamaev, B. V. Bol'shakov, N. M. Bazhin, *J. Polym. Sci. B Polymer Phys.* **1998**, 36, 127.
259. V. L. Vyazovkin, V. V. Korolev, V. M. Syutkin, V. A. Tolkatchev, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2002**, 77, 293.
260. C. S. K. Mak, D. Pentlehner, M. Stich, O. S. Wolfbeis, W. K. Chan, H. Yersin, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2173.

261. D. B. Papkovsky, G. V. Ponomarev, W. Trettnak, P. O'Leary, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 4112.
262. S. Ji, W. Wu, Y. Wu, T. Zhao, F. Zhuo, Y. Yang, X. Zhang, X. Liang, W. Wu, L. Chi, Z. Wang, J. Zhao, *Analyst* **2009**, 134, 958.
263. W. L. Fleeman, W. B. Connick, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, 23, 205.
264. B. Ma, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1501.
265. S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9690.
266. C. N. Pettijohn, E. B. Jochowitz, B. Chuong, J. K. Nagle, A. Vogler, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 85.
267. S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4046.
268. W. B. Connick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11620.
269. W. B. Connick, D. Geiger, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3264.
270. S.-C. Lo, R. N. Bera, R. E. Harding, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3080.
271. J. M. Lupton, I. D. W. Samuel, R. Beavington, H. Bässler, P. L. Burn, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 258.
272. S. C. Lo, R. E. Harding, C. P. Shipley, S. G. Stevenson, P. L. Burn, I. D. W. Samuel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16681.
273. D. K. Crites Tears, D. R. McMillin, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 195.
274. W. R. Ware (Ed.), *The Exciplex*, Academic Press, London, **1975**.
275. C. W. Chan, L. K. Cheng, C. M. Che, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 87.
276. E. M. Stacy, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 393.
277. D. R. McMillin, J. J. Moore, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 229, 113.
278. R. McGuire Jr., M. H. Wilson, J. J. Nash, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2946.
279. M. D. Perez, P. I. Djurovich, A. Hassan, G. Y. Cheng, T. J. Stewart, K. Aznavour, R. Bau, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2009**, 4215.
280. K. Nozaki, *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, 53, 101.
281. E. Jansson, B. Minaev, S. Schrader H. Ågren, *Chem. Phys.* **2007**, 333, 157.
282. B. Minaev, V. Minaeva, H. Ågren, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 726.
283. T. Matsushita, T. Asada, S. Koseki, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13295.
284. G. S.-M. Tong, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 7225.
285. A. F. Rausch, H. H. H. Homeier, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, H. Yersin, *Proc. of SPIE* **2007**, 6655, 66550F.
286. A. F. Rausch, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 29, 193.
287. M. Yagi, D. Schlyer, A. H. Maki, *Chem. Phys.* **1991**, 157, 209.
288. H. Miki, T. Azumi, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6059.

289. T. Azumi H. Miki, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *191*, 1.
290. T. Funayama, M. Kato, H. Kosugi, M. Yagi, J. Higuchi, S. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1541.
291. M. Vijayakumar, M. S. Gopinathan, *J. Mol. Str. (Theochem)* **1996**, *361*, 15.
292. M. Kinoshita, N. Iwasaki, *Appl. Spectroscop. Rev.* **1981**, *17*, 1.
293. B. O. Roos (Ed.), *Lecture Notes in Quantum Chemistry. Volume 58 of Lecture Notes in Chemistry*, Springer, Berlin, **1992**.
294. H. Miki, M. Shimada, T. Azumi, J. A. Brozik, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11175.
295. K. Komada, S. Yamauchi, N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6425.
296. G. Frei, A. Zilian, A. Raselli, H. U. Güdel, H. B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4766.
297. Z. A. Siddique, Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Nozaki, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6366.
298. Z. A. Siddique, T. Ohno, K. Nozaki, T. Tsubomura, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 663.
299. S. Obara, M. Itabashi, F. Okuda, S. Tamaki, Y. Tanabe, Y. Ishii, K. Nozaki, M.-A. Haga, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8907.
300. A. L. Kamyschny, A. P. Suisalu, L. A. Aslanov, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 1.
301. W. Humbs, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2220.
302. S. Kimachi, R. Satomi, H. Miki, K. Maeda, T. Azumi, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 345.
303. C. Giesbergen, M. Glasbeek, *J. Phys. Chem. A* **1993**, *97*, 9942.
304. S. Ikeda, S. Yamamoto, K. Nozaki, T. Ikeyama, T. Azumi, J. A. Burt, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8538.
305. A. Ceulemans, L. G. Vanquickenborne, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2238.
306. E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3967.
307. C. Daul, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3538.
308. T. Ziegler, J. K. Nagle, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5631.
309. S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.
310. A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
311. T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992.
312. J. Li, P. I. Djurovich, B. D. Alleyne, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *Polyhedron* **2004**, *23*, 419.
313. S. Lamansky, M. E. Thompson, V. Adamovich, P. I. Djurovich, C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, R. Kwong, *United States Patent* **2005**, 20050214576.

314. J. Brooks, Y. Babayan, S. Lamansky, P. I. Djurovich, I. Tsyba, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055.
315. S. Lamansky, P. I. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304.
316. C.-H. Yang, Y.-M. Cheng, Y. Chi, C.-J. Hsu, F.-C. Fang, K.-T. Wong, P.-T. Chou, C.-H. Chang, M.-H. Tsai, C.-C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2418.
317. R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422.
318. S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, F. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 569.
319. P.-I. Shih, C.-H. Chien, C.-Y. Chuang, C.-F. Shu, C.-H. Yang, J.-H. Chen, Y. Chi, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1692.
320. P.-I. Shih, C.-H. Chien, F.-I. Wu, C.-F. Shu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3514.
321. S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda, J. Kido, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691.
322. B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 147.
323. X.-M. Yu, H.-S. Kwok, W.-Y. Wong, G.-J. Zhou, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5097.
324. X. Gu, T. Fei, H. Zhang, H. Xu, B. Yang, Y. Ma, X. Liu, *J. Chem. Phys. A* **2008**, *112*, 8387.
325. Y. You, K. S. Kim, T. K. Ahn, D. Kim, S. Y. Park, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4052.
326. E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Fröhlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Büchel, H. Börner, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11082.
327. B. D. Muegge, M. M. Richter, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 73.
328. I. Tanaka, Y. Tabata, S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 86.
329. S.-P. Huang, T.-H. Jen, Y.-C. Chen, A.-E. Hsiao, S.-H. Yin, H.-Y. Chen, S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4699.
330. C. Adachi, R. C. Kwong, P. I. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082.
331. S. Kodate, I. Suzuka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 574.
332. I. R. Laskar, S.-F. Hsu, T.-M. Chen, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1167.
333. T. Liu, B.-H. Xia, X. Zhou, Q.-C. Zheng, Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, *Theor. Chem. Account* **2008**, *121*, 155.
334. A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1928.
335. A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5927.
336. W. J. Finkenzeller, T. Hofbeck, M. E. Thompson, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5076.
337. P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439.
338. M. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998.
339. E. V. Shpol'skii, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)* **1960**, *3*, 372.

340. T. Vo-Dinh, N. H. Velthorst, D. S. Moore, B. Schrader, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1435.
341. C. Pfister, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 171.
342. C. Pfister, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 181.
343. J. L. Richards, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2014.
344. G. Jansen, M. Noort, N. van Dijk, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.* **1980**, *39*, 865.
345. M. Banasiewicz, I. Deperasińska, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 662.
346. H. Yersin, H. S. Schützenmeier, H. Wiedenhofer, A. von Zelewsky, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13496.
347. H. Yersin, D. Donges, J. K. Nagle, R. Sitters, M. Glasbeek, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 770.
348. H. Yersin, D. Donges, W. Humbs, J. Strasser, R. Sitters, M. Glasbeek, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4915.
349. A. P. Marchetti, J. C. Deaton, R. H. Young, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9828.
350. X. Wang, J. Li, M. E. Thompson, J. I. Zink, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 3256.
351. T. Kawaguchi, K. Tanaka, T. Takeuchi, T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 62.
352. M. P. Marzocchi, P. Manzelli, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2630.
353. W. J. Finkenzeller, M. E. Thompson, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 273.
354. H. Yersin, P. Huber, H. Wiedenhofer, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 35.
355. M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, M. Förtsch, H.-B. Bürgi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545.
356. J. Ulstrup, *Processes in Condensed Media, Lecture Notes in Chemistry, Vol. 10*, Springer-Verlag, New York, **1979**.
357. M. G. Colombo, A. Hauser, H. U. Güdel, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *171*, 143.
358. M. G. Colombo, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3081.
359. H. Wiedenhofer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1994**.
360. I. S. Osad'ko, R. I. Personov, E. V. Shpol'skii, *J. Lumin.* **1973**, *6*, 369.
361. G. Schulte, W. Grond, D. Haarer, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 679.
362. R. Bauer, W. J. Finkenzeller, U. Bogner, M. E. Thompson, H. Yersin, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 641.
363. S. Haneder, *Dissertation*, Ludwigs-Maximilian-Universität München, **2010**.
364. Referenz 176, Seite 84.
365. P. I. Djurovich, persönliche Mitteilung.
366. H.-F. Xiang, S.-W. Lai, P. T. Lai, C.-M. Che, in: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Ed.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
367. A. F. Rausch, M. E. Thompson, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 46.
368. A. F. Rausch, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 261.

369. A. F. Rausch, U. Monkowius, M. Zabel, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7818.
370. X. Yang, Z. Wang, S. Madakuni, J. Li, G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2405.
371. B. Ma, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1501.
372. K. Dongwook, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11371.
373. A. F. Rausch, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2006**.
374. H. Wiedenhofer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1994**.
375. D. Donges, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1997**.
376. J. Strasser, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1999**.
377. E. Lifshitz, A. Kaplan, E. Ehrenfreund, D. Meissner, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 626.
378. J. A. Kooter, G. W. Canters, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 361.
379. N. van Dijk, M. Noort, S. Voelker, G. W. Canters, J. H. van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 415.
380. W. H. Chen, K. E. Rieckhoff, E. M. Voigt, *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 123.
381. W. H. Chen, K. E. Rieckhoff, E.-M. Voigt, *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 193.
382. R. Czerwieniec, W. J. Finkenzeller, T. Hofbeck, A. Starukhin, A. Wedel, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 205.
383. G. Gliemann, *Comment. Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 263.
384. G. Gliemann, *IUPAC Proc.* **1987**, 11.
385. E. Gallhuber, G. Hensler, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4818.
386. H. Yersin, C. Kratzer, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 365.
387. D. Pentlehn, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2006.
388. W. J. Finkenzeller, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2008**.
389. S. Zilberg, U. Samuni, R. Fraenkel, Y. Haas, *Chem. Phys.* **1994**, *186*, 303.
390. A. Brillante, D. P. Craig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1975**, *71*, 1457.
391. A. G. Taylor, W. G. Bouwman, A. C. Jones, C. Guo, D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 71.
392. W.-S. Chen, T.-H. Huang, K. E. Rieckhoff, E. M. Voigt, *Mol. Phys.* **1989**, *68*, 341.
393. D. P. Craig, G. J. Small, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 3827.
394. J. A. Warren, J. M. Hayes, G. J. Small, *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 323.
395. A. Amirav, C. Horwitz, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3092.
396. J. A. Warren, J. M. Hayes, G. J. Small, *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 313.
397. Q. Peng, Y. Yi, Z. Shuai, J. Shao, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114302.
398. A. Valore, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, F. De Angelis, S. Fantacci, *Chem. Commun.* **2010**, 2414.
399. D. W. Thompson, C. N. Fleming, B. D. Myron, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6930.
400. M. E. von Arx, E. Burattini, A. Hauser, L. van Pieterson, R. Pelleaux, S. Decurtins, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 883.

401. K. Maruszewski, D. P. Strommen, J. R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8345.
402. E. Danielsson, R. S. Lumpkin, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *81*, 1305.
403. T. Hofbeck, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2011**.
404. J. Liu, C.-J. Yang, Q.-Y. Cao, M. Xu, J. Wang, H.-N. Peng, W.-F. Tan, X.-X. Lü, X.-C. Gao, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 575.
405. M. Ghedini, T. Pugliese, M. La Deda, N. Godbert, I. Aiello, M. Amati, S. Belviso, F. Lelj, G. Accorsi, F. Barigelletti, *Dalton. Trans.* **2008**, 4303.
406. G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 433.
407. G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 330.
408. G. T. Behnke, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2030.
409. M. K. Nazeeruddin, R. Muphrey-Baker, D. Berner, R. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790.
410. K. P. Balashev, M. V. Puzyk, V. S. Kotlyar, M. V. Kulikova, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 109.
411. P.-I. Kvam, M. V. Puzyk, V. S. Cotlyr, K. P. Balashev, J. Songstad, *Acta. Chim. Scand.* **1995**, *49*, 645.
412. M.-S. Eum, C. S. Chin, S. Y. Kim, C. Kim, S. K. Kang, N. H. Hur, J. H. Seo, G. Y. Kim, Y. K. Kim, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6289.
413. M. M. Mdleleni, J. S. Bridgewater, R. J. Watts, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2334.
414. N. Godbert, T. Pugliese, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5105.
415. M. S. Yoon, D. Ryu, J. Kim, R. Ramesh, K. H. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2045.
416. P.-I. Kvam, T. Engbretsen, K. Maartmann-Moe, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 107.
417. G. Gliemann, H. Yersin, *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 87.
418. H. Isci, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 913.
419. J. Forníés, S. Fuertes, J. A. López, A. Martín, V. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7166.
420. B. Ma, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 28.
421. S. Develay, O. Blackburn, A. L. Thompson, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11129.
422. H. Yersin, G. Gliemann, U. Rössler, *Solid State Commun.* **1977**, *21*, 915.
423. H. Yersin, U. Riedl, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1642.
424. S.-Y. Chang, J. Kavitha, S.-W. Li, C.-S. Hsu, Y. Chi, Y.-S. Yeh, P.-T. Chou, G.-H. Lee, A. J. Carty, Y.-T. Tao, C.-H. Chien, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 137.

425. A. Díez, J. Forniés, C. Larraz, E. Lalinde, J. A. López, A. Martín, M. T. Moreno, V. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3239.
426. W. Lu, M. C. W. Chan, N. Zhu, C.-M. Che, C. Li, Z. Hui, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639.
427. W. J. Finkenzeller, P. Stößel, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 289.
428. M. Kato, S. Yamauchi, N. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 543.
429. A. Zilian, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 830.
430. P. G. Bradley, N. Kress, B. A. Hornberger, R. F. Dallinger, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7441.
431. J. V. Caspar, T. D. Westmoreland, G. H. Allen, P. G. Bradley, T. J. Meyer, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3492.
432. M. V. Kulikova, K. P. Balashev, H. Yersin, *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*, 1839.
433. D. Ravindranathan, D. A. K. Vezzu, L. Bartolotti, P. D. Boyle, S. Huo, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8922.
434. C. Kratzer, *Dissertation*, Universität Regensburg, 2004.
435. T.-C. Cheung, K.-K. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1645.
436. F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6150.
437. W. Lu, M. C.-W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **2001**, *20*, 2477
438. J. R. Berenguer, E. Lalinde, J. Torriba, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9919.
439. J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609.
440. D. L. Rochester, S. Develay, S. Zális, J. A. G. Williams, *Dalton Trans.* **2009**, 1728.
441. Z. Wang, E. Turner, V. Mahoney, S. Madakuni, T. Groy, J. Li, *Inorg. Chem.* **2010**, DOI: 10.1021/ic100740e.
442. W. Sotoyama, T. Satoh, N. Sawatari, H. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 153505.
443. M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, D. L. Rochester, J. A. G. Williams, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 285.
444. M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, J. A. G. Williams, J. Kalinowski, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 023506.
445. M. Cocchi, J. Kalinowski, D. Virgili, J. A. G. Williams, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 113302.
446. V. Fattori, J.A.G. Williams, L. Murphy, M. Cocchi, J. Kalinowski, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, **2008**, *6*, 225.
447. S. W. Botchway, M. Charnley, J. W. Haycock, A. W. Parker, D. L. Rochester, J. A. Weinstein, J. A. G. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2008**, *105*, 16071.
448. R. C. Evans, P. Douglas, J. A. G. Williams, D. L. Rochester, *J. Fluorescence*, **2006**, *16*, 201.

449. W. Sotoyama, T. Satoh, H. Sato, A. Matsuura, N. Sawatari, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9760.
450. A. F. Rausch, L. Murphy, J. A. G. Williams, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11407.
451. D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, M. C. Ramírez de Arellano, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3337.
452. W. Humbs, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1997**.
453. J.-C. Shi, H.-Y. Chao, W.-F. Fu, S.-M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3128.
454. L. Chassot, E. Müller, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4249.
455. J.-Y. Cho, K. Y. Suponitsky, J. Li, T. V. Timofeeva, S. Barlow, S. R. Marder, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4090.
456. B. J. Coe, D. W. Thompson, C. T. Culbertson, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3385.
457. M. Abrahamsson, H.-C. Becker, L. Hammarström, C. Bonnefous, C. Chamchoumis, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10354.
458. B. A. Rossenaar, D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2902.
459. H. A. Nieuwenhuis, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3212.
460. H. A. Nieuwenhuis, D. J. Stufkens, R. A. McNicholl, A. H. R. Al-Obaidi, C. G. Coates, S. E. J. Bell, J. J. McGarvey, J. Westwell, M. W. George, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5579.
461. H. A. Nieuwenhuis, D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3879.
462. H. Jude, J. A. Krause Bauer, W. B. Connick, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2275.
463. T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
464. D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerrat, A. D. Westland, *J. Chem. Soc.* **1964**, 734.
465. T. Boschi, G. Deganello, C. Carturan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 2423.
466. C. Engelter, D. A. Thornton, *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 212.
467. D. A. K. Vezzu, J. C. Deaton, J. S. Jones, L. Bartolotti, C. H. Harris, A. P. Marchetti, M. Kondakova, R. D. Pike, S. Huo, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5107.
468. Y. Y. Lin, S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y.-J. Hou, N. Zhu, C.-M. Che, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1264.
469. T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189.
470. L. E. Martínez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897.
471. M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science*, **1997**, *277*, 936.
472. G. Yu, Y. Liu, Y. Song, X. Wu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2001**, *117*, 211.
473. L. P. Ardasheva, G. A. Shagisultanova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1998**, *43*, 85.
474. C.-M. Che, S.-C. Chan, H.-F. Xiang, M. C. W. Chan, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2004**, 1484.

475. C.-M. Che, C.-C. Kwok, S.-W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233.
476. R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3858.
477. A. Gilbert, J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1991**.
478. C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894.
479. N. Mataga, T. Kubota, *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Marcel Dekker, New York, **1970**.
480. A. van Dijken, J. J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, C. Rothe, A. Monkman, I. Bach, P. Stöbel, K. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7718.
481. C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst*, **1960**, *85*, 587.
482. G. H. Allen, R. P. White, D. P. Rillema, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2613.
483. B. Valeur, *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, **2002**.
484. L. A. Worl, R. Duesing, P. Chen, L. Della Ciana, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 849.
485. A. Einstein, *Physik. Z.* **1917**, *18*, 121.
486. J. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814.
487. K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850.
488. H. Ishida, S. Tobita, Y. Haegawa, R. Katoh, K. Nozaki, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449.
489. H. Yersin, G. Gliemann, *Messtechnik* **1972**, *80*, 99.
490. M. Stock, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 423.
491. T. Hofbeck, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2007**.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg, den 16.12.2010

Andreas Rausch